

SÉRIE A, N° 2071
N° D'ORDRE : 2913

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. SALVINIEN

PROFESSEUR AGRÉGÉ AU LYCÉE D'ANGOULÊME

1^{re} THÈSE

DISPERSION PROTÉGÉE D'UN CORPS INSOLUBLE
DANS UN SOL OU UN GEL DE COLLOÏDE STABLE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES LIAISONS DANS LES MOLÉCULES GÉANTES

Soutenues le 17 Novembre 1945, devant la Commission d'Examen

<i>Jury</i> {	MM. PASCAL	{ <i>Président.</i>	
	E. DARMOIS		{ <i>Examineurs.</i>
	WURMSER		

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : SALVINIEN.

Prénom : Jean.

Date de la soutenance : 17 novembre 1945.

Numéro d'ordre : 3042.

SALVINIEN (Jean). —

Dispersion protégée d'un corps insoluble dans un sol ou un gel de colloïde stable. — *Paris*, Imp. du Ministère de l'Air, 1947. In-8°, 67 pages, 15 fig.

(Th. Doc. ès Sc. Paris, 1947. N° 3042).

SALVINIEN (Jean). —

Dispersion protégée d'un corps insoluble dans un sol ou un gel de colloïde stable. — *Paris*, Imp. du Ministère de l'Air, 1947. In-8°, 67 pages, 15 fig.

(Th. Doc. ès Sc. Paris, 1947. N° 3042).

SALVINIEN (Jean). —

Dispersion protégée d'un corps insoluble dans un sol ou un gel de colloïde stable. — *Paris*, Imp. du Ministère de l'Air, 1947. In-8°, 67 pages, 15 fig.

(Th. Doc. ès Sc. Paris, 1947. N° 3042).

SALVINIEN (Jean). —

Dispersion protégée d'un corps insoluble dans un sol ou un gel de colloïde stable. — *Paris*, Imp. du Ministère de l'Air, 1947. In-8°, 67 pages, 15 fig.

(Th. Doc. ès Sc. Paris, 1947. N° 3042).

THÈSES
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

DISPERSION PROTÉGÉE

D'UN CORPS INSOLUBLE DANS UN SOL

OU UN GEL DE COLLOÏDE STABLE

SÉRIE A, N° 2071
N° D'ORDRE : 2913

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. SALVINIEN

PROFESSEUR AGRÉGÉ AU LYCÉE D'ANGOULÊME

1^{re} THÈSE

DISPERSION PROTÉGÉE D'UN CORPS INSOLUBLE
DANS UN SOL OU UN GEL DE COLLOÏDE STABLE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES LIAISONS DANS LES MOLÉCULES GÉANTES

Soutenues le 17 Novembre 1945, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. PASCAL	{	Président.
		E. DARMOIS		Examineurs.
		WURMSER		

THÈSES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

LE BRAS DE DOCTEUR EN MÉDECINE

A. SALVENDY



THÈSE

LES CLASSES DANS LES MOUVEMENTS

PRÉSENTÉE ET DÉFENDUE PAR M. SALVENDY

M. SALVENDY
A. SALVENDY
WILHELM

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM	T	Botanique.	M ^{me} JOLIO-CURIE..	T	Physique générale et Radio-activité.		
G. JULIA		T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PLANTEFOL	... T	Botanique.	
C. MAUGUIN	...	T	Minéralogie.	CABANNES		T	Recherches physiques.
A. DENJOY		T	Théorie des Fonctions.	GRASSÉ		T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LUTAUD		T	Géographie physique et géologie dynamique.	PRÉVOST			Chimie organique.
E. DARMOIS	...	T	Enseignement de Physique.	BOULIGANG	...	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
Robert LÉVY	..	T	Physiologie comparée.	CHAUDRON		T	Chimie.
Henri VILLAT	..	T	Mécanique des fluides et applications.	WYART			Minéralogie.
Ch. JACOB		T	Géologie.	TEISSIER		T	Zoologie.
P. PASCAL		T	Chimie générale.	MANGENOT	...	T	Biologie végétale.
M. FRÉCHET	...	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	P. AUGER		T	Physique quantique et relativité.
M ^{me} RAMART LUCAS.		T	Chimie organique.	MONNIER			Physiologie générale.
H. BÉGHIN		T	Mécanique physique et expérimentale.	PIVETEAU			Géologie.
FOCH		T	Mécanique expérimentale des fluides.	ROCARD		T	Physique.
PAUTHENIER	..	T	Électrotechnique générale.	H. CARTAN			Calcul différentiel.
De BROGLIE	...	T	Théories physiques.	SCHAEFFER	...	T	Physiologie des fonctions.
JOB		T	Chimie générale.	LAFFITTE			Chimie (P.C.B.).
PRENANT		T	Anatomie et Histologie comparées.	LERAY			Mécanique théorique des fluides.
VILLEY		T	Mécanique appliquée.	FAVART			Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
COMBES		T	Physiologie végétale.	COULOMB		T	Physique du globe.
GARNIER		T	Géométrie supérieure.	M ^{lle} COUSIN	...		Biologie animale (P.C.B.).
PÉRÈS		T	Mécanique rationnelle.	CHRÉTIEN			Analyse et mesures chimiques.
HACKSPILL	...	T	Chimie minérale.	DRACH			Évolution des êtres organisés.
LAUGIER		T	Physiologie générale.	CHATELET		T	Arithmétique et théorie des nombres.
TOUSSAINT		T	Technique aéronautique.	EPHRUSSI		T	Génétique.
M. CURIE		T	Physique (P.C.B.).	WURMSER		T	Biologie physico-chimique.
G. RIBAUD		T	Hautes températures.	KASTLER			Physique.
CHAZY		T	Mécanique analytique.	BAUER		T	Chimie-Physique.
H. GAULT		T	Chimie appliquée.	RIVIÈRE			Géologie (P.C.B.).
CROZE		T	Physique théorique et physique céleste.	GAUTHERET	...		Biologie végétale (P.C.B.).
DUPONT		T	Théories chimiques.	LUCAS			Physique.
LANQUINE		T	Géologie structurale et géologie appliquée.	Max MORAND	..		Physique.
VALIRON		T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	ARNULF			Optique appliquée.
BARRABÉ			Géologie structurale et géologie appliquée.	A. THOMAS			Zoologie.
VAVON		T	Analyse et mesures chimiques.	SOLEILLET			Physique.
G. DARMOIS	...	T	Mathématiques générales.	FORTER			Mécanique expérimentale des fluides.
CHATTON		T	Biologie maritime.	DANJON		T	Astronomie.
AUBEL		T	Chimie biologique.	FROMAGEOT	...		Chimie biologique.
J. BOURCART	..		Géographie physique et Géologie dynamique.	LAPORTE			Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire Ch. MONIER.

A Monsieur le Professeur TABOURY,
Doyen de la Faculté des Sciences de Poitiers

*En hommage de profonde gratitude et
d'affectueux respect.*

J'ai trouvé près de M. Félix TABOURY, Agrégé de l'Université, Docteur ès Sciences, un concours amical et permanent qui me fut des plus précieux.

Mon beau-frère, le Lieutenant-Colonel VOYER, ancien élève de l'École Polytechnique, s'est vivement intéressé à mon travail.

Qu'ils trouvent ici, tous les deux, l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie enfin M. FAUCHÉ, Professeur agrégé au Lycée de Limoges, qui a mis à notre disposition une bibliographie des récents travaux sur les anneaux de Liesegang.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE	
Etude et caractères généraux de la dispersion protégée.....	5
Observation du phénomène - Méthode des mélanges	5
Seuil de précipitation	6
Phénomènes observés au delà du seuil	6
Aspect et structure des grains de précipité formés au-dessus du seuil	8
Généralité, sélectivité et variabilité de la dispersion protégée	9
DEUXIÈME PARTIE	
Variations du seuil de précipitation	11
Influence de l'excès de l'un des réactifs	11
Influence d'un électrolyte étranger	12
Influence de la température	13
Influence du p_H	14
Variations du seuil de précipitation avec la concentration du sol en colloïde protecteur	16
Influence de l'hydrolyse de la gélatine	20
Influence de la nature de la gélatine	21
TROISIÈME PARTIE	
Interprétation de la dispersion protégée	23
QUATRIÈME PARTIE	
Applications	29
Problèmes de diffusion nécessaires à l'étude du phénomène de Liesegang....	29
Essai de théorie du phénomène de Liesegang	50
Calcul des coefficients de diffusion	62
Applications à la biologie	63
Conclusion	67

INTRODUCTION

1. FORMATION NORMALE D'UN PRÉCIPITÉ

Un corps solide *insoluble* A, obtenu par l'action chimique de deux réactifs en solution, se trouve à l'état de dispersion moléculaire au moment précis de sa formation.

Puisque A est insoluble, ses molécules ont peu ou n'ont pas d'affinité pour celles du liquide environnant. C'est pourquoi, en dépit de l'agitation thermique qui tend à les séparer, elles se réunissent au moment des chocs sous l'influence des forces de cohésion. La nature de ces forces de cohésion n'est pas encore bien connue. Il ne s'agit ni de gravitation, ni de forces électrostatiques ou magnétiques normales. En effet, l'attraction entre deux molécules situées à la distance r l'une de l'autre croît beaucoup plus vite que $\frac{1}{r^2}$. En outre, la cohésion est une propriété générale de la matière et, selon la théorie de London, elle n'est pas liée classiquement aux constantes électriques ou magnétiques des molécules.

L'union des molécules donne des granules. Parfois, quand la concentration des réactifs est faible, le corps A peut demeurer à l'état de granules dont le diamètre est inférieur à $0,1 \mu$. On obtient alors une solution colloïdale dont la stabilité dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels l'un des plus importants est l'état électrique des micelles et du milieu intermicellaire.

Le plus souvent, le sol est instable, de sorte que les granules se rassemblent rapidement pour former un précipité visible.

2. FORMATION DU PRÉCIPITÉ EN PRÉSENCE D'UN COLLOÏDE STABLE

Une extrême division permet aux corps purs de manifester aisément leurs mutuelles affinités. C'est pourquoi la majorité des réactions chimiques s'effectuent entre corps gazeux ou dissous dont les molécules sont libres ou dissociées en ions.

Par contre, les corps solides et franchement insolubles, tels que les précipités minéraux, ne révèlent généralement que leurs nettes affinités chimiques. Pour mettre en évidence leurs affinités plus discrètes, il est nécessaire de les saisir à l'état naissant, avant que les forces de cohésion aient réuni leurs

molécules. On obtient ce résultat en provoquant leur formation par réaction chimique en *présence même* des corps avec lesquels ils sont susceptibles de s'unir.

C'est une des raisons pour lesquelles nous avons étudié la formation des précipités minéraux en présence des colloïdes stables et particulièrement en présence des albuminoïdes.

Différents phénomènes peuvent alors s'observer dont les applications chimiques, photographiques et surtout biologiques paraissent fort intéressantes.

a) Ralentissement dans la formation d'un précipité.

Parfois, le grossissement des grains d'un précipité est considérablement ralenti par la présence de faibles quantités d'un colloïde stable. Ce ralentissement permet le dosage de l'un des réactifs par mesure de l'opacité ou du pouvoir diffusif de la suspension obtenue [5]. Mais il est nécessaire de vérifier que le phénomène n'est pas lié à la dispersion protégée d'une partie du corps formé A.

b) Dispersion protégée.

En effet, *dans beaucoup de cas*, pour des concentrations suffisamment faibles des réactifs, le précipité n'apparaît pas quand la réaction s'effectue dans un sol ou un gel de colloïde stable. Le milieu réactionnel demeure parfaitement transparent. Seul, un changement éventuel de coloration indique qu'une transformation chimique s'est produite. Cependant, avec les mêmes concentrations des réactifs, mais en l'absence du colloïde, on observerait un abondant précipité [38], [39], [40], [41], [42].

Cette action des colloïdes stables peut sembler voisine du pouvoir protecteur tel qu'il a été découvert par FARADAY et caractérisé par l'indice d'or de Zsigmondy. Elle ne lui est cependant pas identique.

Le pouvoir protecteur ordinaire se manifeste quand on ajoute, au sol instable d'un suspensoïde, de faibles quantités d'un colloïde hydrophile. Ce dernier protège souvent le sol contre l'action floculante des sels minéraux et, parfois, il le stabilise au point de le rendre réversible.

Le phénomène que nous étudions présente des modalités différentes. Le corps insoluble, se formant en présence même de quantités souvent importantes du colloïde stable, est maintenu par celui-ci dans un état de dispersion si grande qu'elle atteint très probablement, dans certains cas, la dispersion moléculaire.

Nous dirons que le corps A est à l'état de *dispersion protégée*. On peut imaginer plusieurs causes à la dispersion protégée.

L'hypothèse la plus simple consiste à supposer que le mécanisme de ce phénomène est analogue à celui de la protection classique. Il se formerait sur chaque granule une couche protectrice du colloïde stable. La différence essentielle entre les deux phénomènes proviendrait de l'extrême ténuité des grains,

ténuité caractéristique de la dispersion protégée. L'union du corps protecteur et du corps protégé se ferait par adsorption et devrait alors être régie par la loi de Freundlich ou par une loi analogue.

Cette hypothèse paraît exacte pour certains systèmes. Mais, dans beaucoup de cas, les résultats quantitatifs que nous avons obtenus sont en désaccord avec elle [41], [42]. En effet, il apparaît souvent de nets rapports stœchiométriques entre les masses de A et de son protecteur. Pour les interpréter, il est normal d'admettre que les *molécules* de A s'unissent chimiquement à celles du colloïde stable.

Cette liaison peut s'effectuer par valences normales ou par valences secondaires. Nous n'en savons rien, *a priori*. L'union chimique se produit parfois entre l'un des réactifs et le colloïde, l'autre réactif transformant le complexe obtenu sans le détruire.

Comme on le voit, la variabilité du mécanisme de protection justifie l'étude approfondie de chaque système particulier, d'autant plus que des phénomènes parasites peuvent encore compliquer la dispersion protégée. Par exemple, si l'un des réactifs, avant de réagir sur l'autre, s'hydrolyse partiellement en fournissant un sol, celui-ci est ensuite protégé au sens classique du terme par le colloïde stable.

c) Seuil de précipitation.

Si l'on fait croître régulièrement les concentrations des deux réactifs, sans modifier les autres facteurs, il arrive un moment où le précipité commence à se former dans le mélange final. On atteint alors le *seuil de précipitation*. Au-dessus du seuil, le précipité devient de plus en plus abondant, à mesure que les concentrations augmentent. Il finit par renfermer la totalité du corps A formé, avec une partie ou la masse entière du colloïde protecteur.

d) Modifications dans la forme et la structure des grains de précipité.

Les grains de précipité obtenus juste au-dessus du seuil ont généralement un aspect très différent de celui des grains formés en l'absence de colloïde. Souvent leurs angles aigus, leurs aspérités, leurs irrégularités, ont tendance à disparaître de sorte qu'ils prennent la forme de globoides.

Corrélativement, l'analyse aux rayons X prouve que la structure des grains a varié. Généralement les spectres deviennent beaucoup plus flous.

Les germes cristallins sont les mêmes qu'en l'absence de colloïde protecteurs, mais ils ne se développent pas normalement.

e) Dispositions particulières et précipité.

Quand ils s'obtiennent dans un sol et surtout dans un gel convenables, les précipités minéraux prennent parfois des aspects inattendus. On peut observer la formation d'arborescences curieuses simulant la génération spontanée d'une plante.

Ou bien le précipité est discontinu. Par exemple, dans le phénomène de Liesegang, le corps A se dépose en fournissant des strates analogues à celles de l'agate rubanée.

Nous pensons que les anneaux de Liesegang sont dûs à la dispersion protégée et à son seuil de précipitation. Quant à la disposition des anneaux, elle est liée au processus de diffusion des deux réactifs.

3. Nous avons divisé notre exposé en quatre parties :

Dans la première partie, sont indiqués les caractères généraux de la dispersion protégée. La seconde partie est consacrée à l'étude des variations du seuil de précipitation. Nous essayons, dans une troisième partie, d'interpréter le phénomène de la dispersion protégée. Enfin, la dernière partie a trait aux applications. Parmi ces applications, nous avons réservé une place importante aux anneaux de Liesegang.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE ET CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE LA DISPERSION PROTÉGÉE

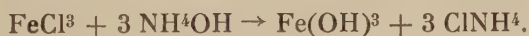
4. OBSERVATION DU PHÉNOMÈNE — MÉTHODE DES MÉLANGES

Pour observer la dispersion protégée avec les gels, on doit procéder par diffusion de l'un des réactifs au moins et l'on se heurte immédiatement à des difficultés que nous préciserons par la suite.

La méthode des mélanges, très commode, ne peut s'appliquer qu'aux sols suffisamment éloignés de leur point de gélification. Elle convient particulièrement bien aux sols de gélatine, dont la stabilité est exceptionnelle.

Choisissons, comme exemple d'applications de la « méthode des mélanges », l'étude de la dispersion de l'hydroxyde ferrique dans les sols gélatineux.

Préparons un sol de gélatine à 10/1000 que nous maintenons à 80°. Nous utilisons, en outre, deux solutions normales d'ammoniaque et de chlorure ferrique S_1 et S_2 permettant d'obtenir l'hydroxyde ferrique par la réaction :



Dans deux tubes à essais T_1 et T'_1 nous versons le même volume $V = 5 \text{ cm}^3$ du sol gélatineux. Puis, dans le tube T_1 nous ajoutons un volume $v = 0,5 \text{ cm}^3$ de la solution ammoniacale normale S_1 et $0,5 \text{ cm}^3$ d'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 6 cm^3 . De même, dans le tube T'_1 , nous ajoutons le même volume $v = 0,5 \text{ cm}^3$ de la solution ferrique normale S_2 et $0,5 \text{ cm}^3$ d'eau distillée. Après homogénéisation à 80°, le contenu de T'_1 est versé rapidement dans T_1 . Les 12 cm^3 de ce dernier tube sont agités immédiatement, mais sans brutalité, de façon à éviter la formation d'une mousse abondante.

On constate que l'ensemble change de teinte au moment du mélange mais demeure parfaitement limpide. Il est impossible de déceler la moindre trace de précipité.

Dans les mêmes conditions de température et de concentrations, mais en l'absence de gélatine, il se forme évidemment un précipité rouille volumineux d'hydroxyde ferrique.

L'expérience précédente peut se réaliser avec toute bonne gélatine commerciale. Par la suite, nous supposerons l'emploi de *gélatine électrodialysée* laissant 0,01 % de cendres, bien que les différences causées par les impuretés normales de la gélatine soient minimales avec le système étudié.

5. SEUIL DE PRÉCIPITATION

A l'aide d'une série de paires de tubes T_1 , T'_1 , T_2 , T'_2 , etc., poursuivons l'expérience en augmentant progressivement le volume v des solutions S_1 et S_2 , volume que l'on complète toujours à 1 cm³ avec de l'eau distillée, de façon à obtenir un volume total de 6 cm³ dans chacun des tubes à essais, avant d'effectuer le mélange. Les autres conditions restent les mêmes (sol de gélatine électrodialysée à 10/1 000 solutions S_1 et S_2 normales, température 80°). Voici les observations que nous pouvons enregistrer :

TABLEAU I

V cm ³	TUBE CONTENANT LE MÉLANGE FINAL	OBSERVATIONS FAITES
0,5	T_1	Mélange limpide de couleur rouille
0,6	T_2	— — — —
0,7	T_3	— — — —
0,8	T_4	Léger précipité
0,9	T_5	Précipité net
1	T_6	Précipité abondant

Ainsi, pour une concentration en hydroxyde ferrique qui correspond sensiblement au volume $v = 0,75$ cm³, un précipité apparaît. Ce volume est déterminé à 0,025 cm³ près, en plus ou moins, par les résultats de l'observation visuelle qui sont confirmés par l'isolement du précipité par centrifugation sous très forte accélération.

Il existe donc un *seuil de précipitation*.

Ce seuil joue un rôle important dans plusieurs phénomènes : précipitations rythmiques (2), photographie, etc.

6. PHÉNOMÈNES OBSERVÉS AU DELA DU SEUIL

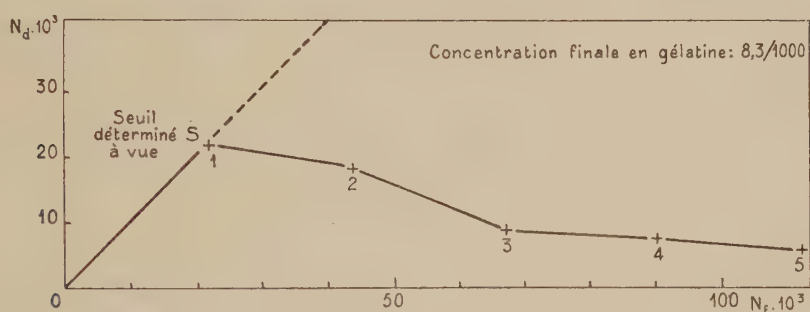
L'intensité de la coloration du liquide L baignant le précipité augmente sensiblement, lorsqu'on passe du tube T_3 au tube T_6 . Pour continuer les observations avec des concentrations en hydroxyde plus élevées, sans modifier les autres conditions, il faut utiliser des solutions de chlorure ferrique et d'ammoniaque de normalités plus élevées et toujours égales entre elles : 4 N par

exemple. On constate alors que pour un volume v' de ces solutions, qui est de l'ordre de $0,7 \text{ cm}^3$, le liquide L devient à peu près incolore. L'hydroxyde ferrique précipite presque entièrement *en entraînant la gélatine*.

Il est donc intéressant d'étudier les variations de la quantité de fer qui reste protégée au delà du seuil de précipitation. Dans ce but, on évapore à siccité, dans une capsule tarée, un volume suffisant de L isolé par centrifugation (de 10 à 100 cm^3 suivant les cas). On grille au rouge et l'on pèse Fe_2O_3 .

Les résultats peuvent être rassemblés de deux manières différentes :

Soit N_f le nombre de molécules grammes de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formées par la réaction chimique dans un litre de mélange final et soit N_d le nombre de ces molécules qui restent dispersées dans le sol (concentrations moléculaires). On peut étudier les variations soit de N_d en fonction de N_f , soit du rapport $\frac{N_d}{N_f}$ en fonction de N_f . Les résultats numériques sont groupés dans le tableau II et sur



les graphiques des *figures 1* et *2*. Chaque point est indexé du numéro de l'expérience et le point S désigne le seuil de précipitation.

Afin d'obtenir plus de précision, la méthode des mélanges était appliquée à des volumes vingt fois plus grands que dans les expériences précédemment décrites. Le sol avait donc un volume final de 240 cm^3 . Sa concentration finale en gélatine était égale à $8,3/1000$.

TABLEAU II

NUMÉRO DES EXPÉRIENCES	$N_f \cdot 10^3$	$N_d \cdot 10^3$	$\frac{N_d}{N_f}$
1	22,2	20,6	0,93
2	44,4	17,2	0,39
3	66,6	9,25	0,14
4	88,8	8,5	0,096
5	111	6,2	0,056

La *figure 1* donne les variations de N_d en fonction de N_f . Le début de la courbe coïncide avec la première bissectrice, puisque toutes les molécules

d'hydroxyde formées sont dispersées $N_d = N_f$. Puis, à partir d'un certain point, la courbe se brise, change de direction et devient grossièrement asymptote à la droite $N_d = 5,10^{-3}$. Le sommet de la brisure définit, d'une manière objective, le *seuil* de précipitation, cette détermination est en bon accord avec la détermination directe (à vue ou par centrifugation).

La figure 2 représente les variations du rapport $\frac{N_d}{N_f}$ en fonction de N_f . Ce rapport est égal à l'unité dans tout le domaine de protection totale. Il devient inférieur à l'unité au delà du seuil de précipitation. La forme de la courbe est très favorable à la détermination de S.

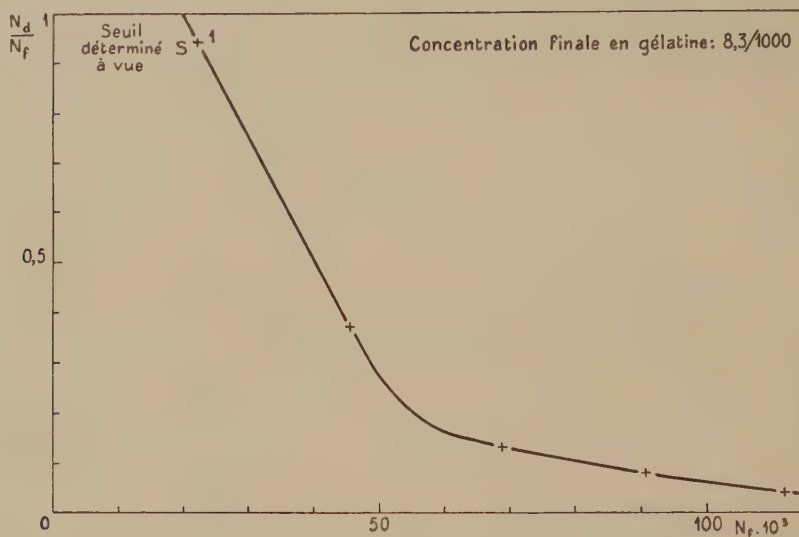


Fig. 2

En résumé, ces expériences confirment l'existence du seuil et précisent la position de celui-ci.

Si maintenant, au lieu d'opérer avec une solution gélalineuse de concentration finale 8,3/1 000, on opère avec des solutions de plus en plus diluées, on s'aperçoit que, juste au delà du point S, la précipitation est quasi totale. Ainsi, pour une concentration initiale en gélatine de 0,5/1 000, l'hydroxyde précipite presque entièrement dès que le seuil est atteint, *en entraînant la gélatine*.

7. ASPECT ET STRUCTURE DES GRAINS DE PRÉCIPITÉ FORMÉS AU-DESSUS DU SEUIL

Précipités de leurs sels en solutions aqueuses, les hydroxydes insolubles tels que les hydroxydes de fer, de cuivre, de nickel, d'aluminium, forment des masses gélalineuses colloïdales qui semblent n'avoir aucun des caractères de l'état cristallin.

Par contre, beaucoup de précipités salins comme le chromate d'argent, le sélénite d'argent, le carbonate de calcium présentent, dans les mêmes conditions, une structure franchement cristalline. Leurs spectres de rayons X sont généralement nets et leurs grains, examinés au microscope, montrent des aspérités, des arêtes vives, des portions de faces planes.

Il est très intéressant de noter que ces précipités salins ont tendance à perdre leur état macrocristallin, quand ils se forment en présence d'un colloïde protecteur. Le phénomène est particulièrement net, si l'on opère juste au-dessus du seuil de précipitation.

D'une part, les grains ont l'aspect de globoides réguliers et translucides qui rappelle celui des grains de sable siliceux polis par les eaux. C'est le cas pour le carbonate de calcium précipité dans l'ovalbumine, pour le chromate et le sélénite d'argent obtenus dans la gélatine.

D'autre part, les spectres de rayons X deviennent beaucoup plus flous. Nous l'avons vérifié en particulier avec le chromate d'argent. Le précipité est microcristallin.

8. GÉNÉRALITÉ, SÉLECTIVITÉ ET VARIABILITÉ DE LA DISPERSION PROTÉGÉE

Ce qui frappe peut être le plus, dans l'étude de la dispersion protégée, c'est la généralité du phénomène.

Tous les systèmes fournissant de nettes précipitations rythmiques présentent le phénomène de dispersion protégée. Ainsi, la gélatine protège le chromate, le sélénite, le phosphate et l'arséniate d'argent, l'iodure et les carbonates de plomb, le sulfure de manganèse; le gel de silice protège le chromate de cuivre, l'iodure mercurique, le sulfure de cobalt; l'agar-agar disperse le chromate d'argent, l'iodure cuivrique, l'iodure de plomb, etc. [29].

Nous avons constaté que la gélatine semble protéger, d'une façon très importante, presque tous les hydroxydes insolubles.

En outre, bien des colloïdes stables qui ne forment pas de gel, sont doués de pouvoir protecteur. C' est le cas des albumines, sérumalbumine et ovalbumine par exemple.

Peut-être n'existe-t-il pas un seul précipité minéral qui ne soit protégé par un colloïde convenablement choisi.

Pour être très général, le phénomène étudié n'en est pas moins sélectif. Un exemple typique est le suivant. Nous n'avons pu déceler aucune dispersion du carbonate de calcium par la gélatine dont le pouvoir protecteur est souvent si élevé. Par contre, CO_3Ca est protégé par l'ovalbumine. Il semble que ce résultat soit très intéressant au point de vue biologique.

Le phénomène de dispersion protégée ne se manifeste pas toujours d'une façon aussi nette qu'avec le système gélatine-hydroxyde ferrique. Le seuil de précipitation est parfois très délicat à déterminer. Il existe souvent une zone de

transition entre le domaine de protection totale et le domaine de franche précipitation. Dans cette zone, il semble bien qu'une partie du précipité se trouve à l'état colloïdal.

Enfin, il est nécessaire de se méfier des retards à la précipitation, importants avec plusieurs systèmes.

Comme on le voit, la variabilité de la dispersion protégée nécessite l'étude expérimentale approfondie de chaque système particulier.

Nous avons fait cette étude dans plusieurs cas qui nous ont semblé intéressants. Mais, comme nous le verrons, le sujet est bien loin d'être épuisé.

DEUXIÈME PARTIE

VARIATIONS DU SEUIL DE PRÉCIPITATION

9. Les faits que nous avons exposés précédemment justifient une étude détaillée des variations du seuil de précipitation. *A priori*, on peut penser que la position du seuil dépend d'un grand nombre de facteurs. L'expérience montre, qu'en général, la hauteur du seuil est infiniment plus stable et mieux définie qu'une grandeur telle que l'indice d'or de Zsigmondy, probablement parce que les deux phénomènes étudiés ne sont pas de même nature.

En dehors des cas où nous avons étudié spécialement l'influence du p_H , nous nous sommes efforcé de maintenir sensiblement constant le p_H final des solutions, dans la méthode des mélanges. Ce p_H final était souvent voisin de 7, c'est-à-dire de la neutralité chimique.

Sauf exception, nous avons toujours utilisé de la gélatine, genre Coignet, préparée industriellement par voie basique et dont le p_H isoélectrique est toujours voisin de 5. Cette gélatine, soigneusement purifiée par électrodialyse, ne laissait que 0,01 % de cendres.

Pour différentes raisons et, en particulier, afin d'éviter les corrections de solubilité aux grandes dilutions, nous avons souvent utilisé des hydroxydes très insolubles tels que $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Ni(OH)_2$. On sait, par exemple, que le produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique est d'environ 10^{-36} à 18° .

Dans cet exposé, nous conserverons les notations générales du chapitre précédent.

10. INFLUENCE DE L'EXCÈS DE L'UN DES RÉACTIFS

C'est pour éviter l'action d'un excès de l'un des réactifs et celle de la variation de l'acidité qui peut en résulter dans le mélange final, que nous avons presque toujours utilisé des volumes égaux des deux solutions équimolaires S_1 et S_2 .

L'expérience montre que l'action d'un excès de l'un des réactifs dépend essentiellement du moment de la mise en œuvre de cet excès.

Prenons le cas typique du système gélatine-hydroxyde ferrique. Supposons que l'on ait légèrement dépassé le seuil dans la méthode classique des mélanges. Le liquide est séparé du précipité par filtration ou par centrifugation. On lui ajoute ensuite un gros excès, soit de chlorure ferrique, soit d'ammoniaque. Aucune précipitation supplémentaire ne se produit. Le résultat est

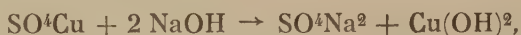
encore négatif, si l'on ajoute un gros excès du corps résultant de la réaction, c'est-à-dire de chlorure d'ammonium.

On en conclut que la dispersion protégée, *une fois réalisée*, correspond à un état *stable*.

Si, par contre, on utilise un net excès de l'un des réactifs *avant* d'effectuer le mélange final, le seuil est déplacé. Généralement, s'il ne se produit pas de réactions chimiques parasites, il est abaissé.

Ce résultat avait été déjà mis en évidence avec le système gélatine-sélénite d'argent [39]. Il est facile de le vérifier avec le système gélatine-hydroxyde ferrique.

Si l'on étudie le système gélatine-hydroxyde de cuivre, ce dernier corps étant obtenu par la réaction :



on constate qu'un excès de NaOH provoque une élévation apparente du seuil. C'est que nous sommes placé dans le cas où se produit une réaction chimique parasite, celle du biuret. En présence d'un excès de soude, le sulfate de cuivre s'unit à la gélatine en fournissant une liqueur bleue qui est réduite par le glucose, comme la liqueur de Fehling.

En définitive, et sauf cas très particuliers, l'emploi d'un excès de l'un des réactifs, avant le mélange final, abaisse le seuil de précipitation. Mais si l'excès utilisé est faible, le déplacement du seuil devient négligeable. Il n'y a donc pas lieu de tenir compte de ce déplacement lorsqu'on commet de petites erreurs accidentelles dans la méthode des mélanges, car il reste inférieur aux erreurs de détermination à vue du seuil.

L'influence de l'excès de l'un des réactifs permet d'expliquer pourquoi, juste au-dessous du seuil, il apparaît souvent des traces de précipité au contact des liquides mélangés, avant agitation. On conçoit en effet qu'il existe des portions de liquide où l'un des réactifs est en excès, quand l'homogénéisation n'a pas encore été obtenue. Ceci n'offre d'ailleurs aucun inconvénient pratique car le précipité disparaît par la suite. Sa formation temporaire avertit que l'on s'approche du seuil. En tous cas, il est bon d'agiter rapidement le mélange final.

11. INFLUENCE D'UN ÉLECTROLYTE ÉTRANGER

De l'influence d'un excès de l'un des réactifs, on peut rapprocher celle d'un électrolyte étranger. Les résultats se ressemblent d'ailleurs beaucoup.

Si l'électrolyte est ajouté après réalisation de la protection, il ne précipite généralement pas le corps dispersé. Son action ne se fait sentir que si on l'utilise à forte dose, et il ne semble pas différer de l'action floculante sur la gélatine pure.

Par contre, si l'électrolyte est versé dans le sol avant le mélange final, même en quantités relativement faibles, sa présence provoque souvent un abaissement du seuil.

Au voisinage immédiat du point isoélectrique, on peut observer des phénomènes importants. Cherchons l'influence du sulfate de sodium sur le seuil de précipitation de l'hydroxyde ferrique dans la gélatine électrodialysée de $p_H = 5$ environ.

Pour cela, ajoutons du sulfate de sodium dans le tube T_1 renfermant l'ammoniaque. Quand on effectue le mélange final des solutions équivalentes, de façon à rester au voisinage du point isoélectrique, il se forme un précipité colloïdal volumineux, même si l'on opère bien au-dessous du seuil normal. Or ce précipité n'a pas l'aspect habituel de l'hydroxyde ferrique. Il renferme visiblement la grosse majorité ou la totalité de la gélatine et laisse exsuder le liquide intermicellaire. Ce n'est pas un floculat, c'est un précipité car il suffit d'ajouter un très léger excès de l'un des réactifs, en particulier de chlorure ferrique, pour que ce précipité disparaisse tandis que l'on s'éloigne du point isoélectrique.

Il semble que la présence du sulfate de sodium exalte l'instabilité du sol gélatineux au point isoélectrique. Ce phénomène mérite d'être étudié de plus près. *A priori*, l'hypothèse la plus vraisemblable consiste à supposer que le sulfate de sodium forme, avec la gélatine, un complexe analogue à celui que l'on obtient avec le chlorure de sodium, ce complexe étant moins stable en solution que la gélatine pure.

L'influence d'un électrolyte sur le seuil fait surgir une nouvelle critique de la méthode des mélanges. En effet, la réaction chimique utilisée dans cette méthode fournit généralement, en plus du corps insoluble protégé, un électrolyte soluble. On ne peut dire si ce dernier est introduit avant ou après la protection, puisque les deux corps se forment en même temps. Par conséquent son action n'est pas bien connue. Il est probable qu'elle est souvent loin d'être négligeable. Mais il nous paraît impossible d'éviter la difficulté. Eliminer l'électrolyte *après coup* par dialyse n'est pas une solution.

Cependant, la critique perd de sa valeur, si l'on songe que la méthode des mélanges reproduit à peu près fidèlement les phénomènes de dispersion protégée observés dans l'organisme, en photographie, ou dans les gels servant à la préparation des anneaux de Liesegang. Dans presque tous les cas, un électrolyte se forme en même temps que le corps insoluble et, s'il est éliminé, ce ne peut être, comme dans la préparation des émulsions photographiques, que par une opération ultérieure.

12.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Après avoir préparé un sol de gélatine électrodialysée à 10/1 000, nous l'avons refroidi à la température de la salle (10°), puis nous l'avons utilisé pour déterminer le seuil de précipitation de l'hydroxyde ferrique à différentes températures comprises entre 10° et 80° . A 10° le sol est opalescent et visqueux; la méthode des mélanges est inapplicable. Les seuils de précipitation

ont été obtenus pour des concentrations moléculaires N_d en hydroxyde que nous avons rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III

TEMPÉRATURE	40°	60°	80°
$N_d \cdot 10^3$	16,7	19,4	20,8

Nous n'avons pas opéré à plus haute température, afin d'éviter des erreurs provenant d'une hydrolyse trop avancée du chlorure ferrique. On voit que le seuil de précipitation s'élève lentement en même temps que la température.

Quand la concentration du sol en gélatine diminue beaucoup, l'influence de la température est de plus en plus faible. Elle devient négligeable aux grandes dilutions, par exemple lorsque la concentration initiale du sol gélatineux est de 0,5/1 000. Le seuil de précipitation est alors le même à 10° et à 80°.

Nous n'avons observé aucun changement, quand le sol de gélatine a été maintenu à l'ébullition pendant un quart d'heure, puis refroidi à la température de l'expérience. Dans ce cas encore, la dispersion protégée paraît plus stable et beaucoup mieux définie que l'indice d'or.

Le seuil du système gélatine-hydroxyde cuivrique paraît tout à fait indépendant de la température.

13.

INFLUENCE DU p_H

Nous venons de voir que les électrolytes en solution peuvent agir sur le seuil de précipitation. Il est donc naturel de penser que la concentration en ions hydrogène doit avoir une influence sur la dispersion protégée. Nous avons étudié les variations du seuil avec le p_H dans plusieurs cas, en particulier dans le cas du système gélatine-hydroxyde ferrique.

Chaque fois, nous avons évité, autant que possible, d'introduire des ions étrangers. Par exemple, avec le système gélatine-hydroxyde ferrique, nous avons ajouté un excès d'ammoniaque pour obtenir une réaction basique et un peu d'acide chlorhydrique pour avoir un p_H acide. Ce système renferme toujours en effet, des ions NH_4^+ et Cl^- .

Nous avons mesuré le p_H des sols au seuil de précipitation par la méthode potentiométrique à l'aide d'électrodes au calomel et à quinhydrone. Toutefois, comme l'électrode à quinhydrone ne permet pas d'opérer en milieu trop basique ou franchement oxydant, nous avons complété plusieurs expériences en utilisant la méthode colorimétrique.

Notre appareil de mesure n'était pas assez sensible pour l'emploi d'électrodes de verre.

Les résultats obtenus à 30° avec un sol gélatineux à 4/1 000 et l'hydroxyde ferrique, sont rassemblés dans le tableau IV. La troisième colonne de ce

tableau renferme les nombres N de molécules d'hydroxyde ferrique protégées au seuil par 100 g de gélatine électrodialysée pesée après séchage à l'air.

La courbe 3, représentant les variations de N avec celles du p_H , a une allure comparable à celle des courbes de solubilité des principaux hydroxydes insolubles. N décroît d'abord rapidement quand le p_H augmente, puis la courbe présente un large palier horizontal s'étendant à peu près de $p_H = 3$ à $p_H = 8,5$. Ce palier est incomparablement plus élevé que le palier de solubilité. Ensuite, N décroît vite pour des p_H très basiques.

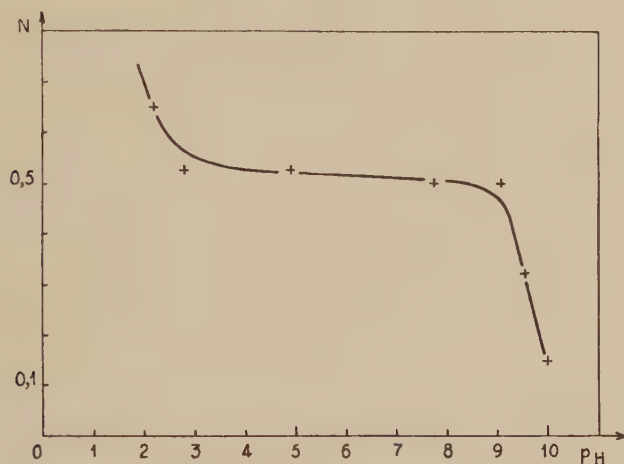


Fig. 3

L'existence du palier ne nous surprend pas. Elle explique la stabilité du seuil au cours d'expériences où de faibles erreurs matérielles inévitables entraînent de légères variations du p_H .

TABLEAU IV

p_H	ν	N
2,25	0,8	0,66
2,9	0,65	0,54
4,9	0,65	0,54
7,7	0,60	0,50
8	0,60	0,50
9	0,60	0,50
9,5	0,4	0,33
10	0,2	0,16

Le palier n'est pas toujours aussi large. Avec le système précédent, il semble se rétrécir quand la concentration du sol en gélatine augmente.

En outre, sa position varie avec le système étudié. Nous retiendrons, en particulier, que le seuil de chromate d'argent dans la gélatine, tombe très *brutalement*, dès que l'on se déplace vers les p_H basiques.

Nous n'avons pas, avec les sols *étendus*, constaté d'anomalies pour un p_H égal au p_H isoélectrique de la gélatine.

14. VARIATIONS DU SEUIL DE PRÉCIPITATION AVEC LA CONCENTRATION DU SOL EN COLLOIDE PROTECTEUR

Les résultats des paragraphes 12 et 13 montrent qu'il convient d'opérer à température et à p_H sensiblement constants.

Système gélatine-hydroxyde ferrique.

Nous avons opéré à 60° puis à 80°, en faisant varier la concentration initiale du sol en gélatine depuis 40/1 000 jusqu'à 0,175/1 000.

Il est impossible d'appliquer, sans modifications, la méthode des mélanges à des sols dont la concentration est nettement supérieure à 4 %, car le chlorure ferrique tend à provoquer la floculation de la gélatine et rend le sol épais et visqueux.

D'autre part, nous n'avons pas retenu les résultats correspondant à des concentrations inférieures à 0,5/1 000. En effet, pour d'aussi faibles concentrations, on est conduit à diluer considérablement le chlorure ferrique et celui-ci a tendance à s'hydrolyser à 80°. Il se forme alors un sol d'hydroxyde ferrique avant le mélange final, de sorte que la gélatine joue en partie un rôle de protection classique. En outre, les mesures deviennent peu précises.

Les résultats obtenus à 60° et à 80° sont les mêmes aux hautes dilutions. Le tableau V résume les observations faites à 80°.

TABLEAU V

C_l	C_f	$d = \frac{I}{C_f}$	V en cm^3	$n_d \cdot 10^3$	N
40	33,3	30	0,80	22,2	0,066
20	16,6	60	0,75	20,8	0,125
10	8,3	120	0,75	20,8	0,25
8	6,6	150	0,75	20,8	0,313
5	4,16	240	0,70	19,4	0,466
4	3,3	300	0,60	16,7	0,50
2,5	2,08	480	0,50	13,9	2/3
2	1,66	600	0,40	11	2/3
1	0,83	1200	0,20	5,5	2/3
0,5	0,42	2400	0,10	2,8	2/3

Colonne I. — Concentration initiale C_i (en grammes pour 1000 g) des sols en gélatine.

Colonne II. — Concentration finale C_f des sols en gélatine, après le mélange.

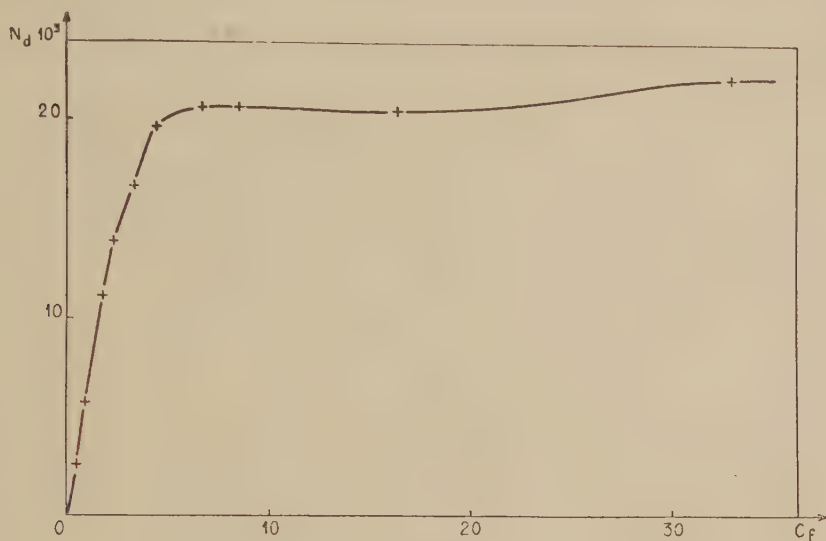


Fig. 4

Colonne III. — Dilution finale $d = \frac{I}{C_f}$.

Colonne IV. — Volume v des solutions normales S_1 et S_2 qui correspond au seuil de précipitation.

Colonne V. — Nombre n_d de molécules de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ dispersées au seuil de précipitation.

Colonne VI. — Nombre N de molécules-grammes protégées par 100 g de gélatine pesée après séchage à l'air.

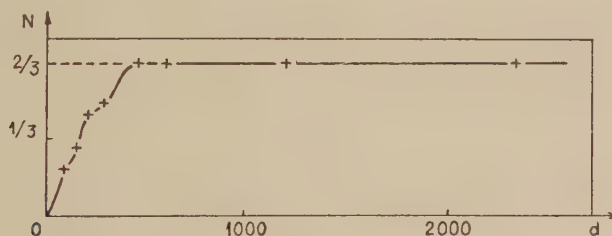


Fig. 5

Les résultats expérimentaux résumés dans le tableau permettent de construire la courbe obtenue, en portant en abscisses les concentrations finales C_f et en ordonnées la concentration moléculaire n_d au seuil de précipitation.

Le nombre n_d croît d'abord proportionnellement à la concentration jusqu'à $C_f = 2,5/100$. Ensuite il augmente très peu (fig. 4).

Si l'on n'observe pas un maximum, comme avec le sélénite d'argent, c'est probablement parce qu'il est impossible d'opérer à concentration suffisamment élevée.

Il est très intéressant de construire la courbe $N = f(d)$ en portant en abscisses les dilutions et en ordonnées le nombre N de valences-gramme protégées par 100 g de gélatine pesée sèche (*fig. 5*).

On voit que N augmente rapidement avec la dilution, pour atteindre la valeur constante $N = 2/3$. L'isotherme 60° présente la même limite.

Nous avons d'ailleurs l'impression que la valeur $N = 2/3$ correspond plutôt à un palier de la courbe qu'à une limite définitive. Pour des dilutions plus grandes, N semble en effet augmenter à nouveau. Mais nous n'avons pas retenu les résultats relatifs à ces dilutions car nous les jugeons faussés par un phénomène parasite et le manque de précision.

Comme nous allons le voir, cette tendance à la limite n'est pas particulière au système précédent.

Système gélatine-hydroxyde cuivrique.

L'hydroxyde de cuivre est obtenu par action de la soude sur le sulfate de cuivre. On ne peut en effet utiliser l'ammoniaque qui forme avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$ un complexe soluble.

Toutefois, en présence d'un net excès de soude, la gélatine et le sulfate de cuivre donnent lieu à la réaction du biuret. Pour éviter les erreurs qui pourraient en résulter, la méthode des mélanges est modifiée comme suit : A 10 cm³ du sol gélalineux sont mélangés les v cm³ de la solution de sulfate de cuivre. Puis, les v cm³ de la solution équimolaire de NaOH sont ajoutés peu à peu, le mélange étant agité constamment. Le volume final est toujours 12 cm³. On opère à 60°.

TABLEAU VI

C_i	C_f	$d = \frac{1}{C_f}$	v en cm ³	N
20	16,6	60	0,25	0,062
10	8,3	120	0,20	0,100
5	4,16	240	0,175	0,175
2,5	2,08	480	0,150	0,305
2	1,66	600	0,130	0,326
1	0,83	1200	0,090	0,452
0,5	0,42	2400	0,052	0,520
0,25	0,21	4800	0,026	0,525

Pour obtenir une précision sensiblement constante on utilise, à mesure que le seuil s'abaisse, des solutions de SO_4Cu et NaOH dont les normalités sont successivement égales à 1, 1/2, 1/4, 1/8. Dans le tableau VI qui rassemble les

résultats obtenus, les volumes v sont rapportés à des solutions normales. Les notations sont les mêmes que dans le tableau V.

Si le palier de la courbe $N = f(d)$ est moins apparent qu'avec l'hydroxyde ferrique, la tendance à la limite est cependant nette. La limite de N , un peu plus faible qu'avec le système précédent, est du même ordre de grandeur. Il en est ainsi avec plusieurs autres hydroxydes insolubles tels que l'hydroxyde de nickel par exemple.

Système ovalbumine-carbonate de calcium.

Nous avons déjà signalé que le carbonate de calcium n'est pas protégé ou est extrêmement peu protégé par la gélatine. Par contre, ce corps est franchement protégé par l'albumine de l'œuf. Nous croyons que l'étude de cette protection est intéressante au point de vue biologique.

Malheureusement, pendant cette guerre, nous n'avons pu nous procurer d'ovalbumine cristallisée. Nous avons utilisé de l'ovalbumine ordinaire. Celle-ci, après dissolution dans l'eau, laisse précipiter des globulines que l'on retient par filtration, afin d'obtenir un sol limpide. La perte de poids qui en résulte est très faible.

La dispersion protégée du carbonate de calcium par l'ovalbumine se complique d'ailleurs d'un ralentissement considérable dans la formation du précipité. Il faut attendre au moins une dizaine d'heures avant de porter un jugement sûr.

La méthode des mélanges peut s'appliquer, sans modifications, au système ovalbumine-carbonate de calcium car l'ion Ca^{++} à un pouvoir flocculant beaucoup moins élevé que celui des ions métalliques lourds qui, à très faible dose, précipitent l'ovalbumine de ses sols.

Nous avons employé des solutions *normales* de carbonate de sodium et de nitrate de calcium. Les opérations ont été conduites comme dans le cas du système gélatine-hydroxyde ferrique. La température était celle du laboratoire, soit 15° .

Voici les détails de la détermination du seuil pour un sol d'ovalbumine à 40/1 000 (tableau VII).

TABLEAU VII

$v \text{ cm}^3$	NUMÉRO DU TUBE	OBSERVATIONS
0,2	T_1	Mélange limpide et incolore
0,3	T_2	Mélange limpide coloré en bleu par effet Tyndall
0,4	T_3	Mélange un peu trouble coloré en bleu
0,5	T_4	Précipité net

Après 18 heures de repos, le sol est parfaitement limpide et incolore dans tous les tubes. Aucun dépôt ne s'est formé dans T_1 . Dans T_2 , un très léger dépôt de CO_3Ca s'est effectué. Le tube T_3 renferme un dépôt plus net et T_4 contient un assez abondant précipité. Ces dépôts sont très visibles, même à l'état de traces impondérables sur les fonds bien propres des tubes à essais. Le seuil s'obtient pour $v = 0,25$.

En faisant varier la concentration du sol en ovalbumine, on obtient les résultats suivants (tableau VIII) :

TABLEAU VIII

CONCENTRATION C_i DU SOL	10	20	40	80
v cm ³ au seuil	0,1	0,16	0,25	0,35

Le seuil augmente avec la concentration du sol, mais il croît moins vite qu'elle dans l'intervalle étudié. On ne pourrait opérer à des dilutions plus grandes sans tenir compte de la solubilité du carbonate de calcium. En toute rigueur, il conviendrait déjà d'en tenir compte dans les mesures précédentes.

15. INFLUENCE DE L'HYDROLYSE DE LA GÉLATINE

L'hydrolyse de la gélatine, en milieu franchement acide, est rapide et peut être poussée jusqu'à l'obtention des acides aminés. Malheureusement, elle a l'inconvénient d'introduire un corps étranger qui fait considérablement varier le p_H . Si l'on neutralise l'acide, il se forme un sel dont l'action sur le seuil est loin d'être négligeable.

C'est pourquoi la gélatine a été hydrolysée à l'autoclave, en milieu neutre. La dégradation peut être ainsi poussée assez loin. Elle n'aboutit cependant pas aux acides aminés simples.

La protection diminue à mesure que la chaîne protéinique se raccourcit et, par cette méthode, on abaisse facilement le seuil d'un tiers de sa hauteur normale.

Il était naturel de chercher si les acides aminés simples « protègent » des corps insolubles tels que l'hydroxyde ferrique. Nous avons effectué plusieurs essais à ce sujet, notamment avec le glyocolle. Au début des expériences, il semble qu'au-dessous d'une certaine concentration des réactifs, le précipité ne va pas se former. En réalité, le mélange n'est jamais bien limpide et le précipité se dépose au bout de quelques heures. Il s'agit d'un gros ralentissement, ralentissement que nous avons observé avec bien d'autres corps organiques, par exemple avec l'acétamide et avec l'urée.

16.

INFLUENCE DE LA NATURE DE LA GÉLATINE

La gélatine ordinaire, préparée par voie basique, a un point isoélectrique voisin de 5. Mais on peut préparer, en milieu acide, de la gélatine dont le point isoélectrique est beaucoup plus élevé. M. ROUSSELOT [17] nous a envoyé un échantillon de gélatine dont le point isoélectrique est égal à 7,7.

Cette gélatine, non électrodialysée, a un pouvoir protecteur légèrement plus élevé que celui de la gélatine ordinaire électrodialysée et très sensiblement égal à celui de la gélatine ordinaire non électrodialysée.

Pour des sols à 4/1 000, les volumes v des solutions normales de FeCl_3 et NH_4OH correspondant au seuil sont les suivants, à 30° :

Gélatine ordinaire non électrodialysée	$v = 0,63;$
Gélatine ordinaire électrodialysée	$v = 0,60;$
Gélatine à $p_H = 7,7$ non électrodialysée	$v = 0,65.$

Il serait intéressant d'étudier plus à fond le pouvoir protecteur dispersif de cette dernière gélatine et, en particulier, les variations du seuil avec le p_H . C'est ce que nous proposons de faire ultérieurement.

TROISIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DE LA DISPERSION PROTÉGÉE

17. Nous avons déjà dit que la dispersion protégée n'est probablement pas due à une cause unique. Chaque cas particulier mérite d'être soigneusement examiné.

Cependant, il est facile de mettre en évidence les différences fondamentales qui existent entre le pouvoir protecteur ordinaire et la dispersion protégée des hydroxydes insolubles, par exemple.

Généralement, on attribue le pouvoir protecteur ordinaire à la formation d'une ou plusieurs couches de molécules du colloïde stable autour des granules du corps protégé. Le phénomène est sélectif, puisqu'il nécessite une certaine affinité entre les molécules des deux colloïdes en présence. Mais il est caractérisé, au point de vue quantitatif, par sa grande variabilité. On conçoit, en effet, que le rapport des masses de la pellicule enrobante et du corpuscule enrobé dépende de la grosseur moyenne des granules, de leur forme, du p_H , du milieu intermicellaire, etc.

Un exemple typique, étudié par ZSIGMONDY [2], est celui de l'indice d'or de la gélatine. Cet indice dépend du mode de préparation du sol, de son âge, de la qualité de la gélatine, et même de la façon dont on effectue la mesure. Aucun caractère stoechiométrique net ne peut être mis en évidence. Le pouvoir protecteur classique n'est donc pas un *phénomène chimique*, au sens strict du mot.

La dispersion protégée, elle aussi, est sélective. Mais elle est stable, bien définie. Le seuil de précipitation est à peu près indépendant de la qualité et des traitements physiques antérieurs du colloïde protecteur. Il est indépendant de la température, dans le cas des systèmes gélatine-hydroxydes insolubles, à condition que la dilution soit assez forte.

Nous avons vu en outre que, entre de larges limites, le p_H n'agit pratiquement pas sur la hauteur du seuil (paragraphe 13).

Enfin, toujours avec les hydroxydes, quand la dilution du sol gélatineux est assez élevée, le rapport entre la masse du colloïde protecteur et celle du corps dispersé tend à devenir constant (paragraphe 14). La limite de ce rapport est la même pour des températures très différentes (0°, 60°, 80°). Il s'agit là d'un net caractère stoechiométrique.

Notre première conclusion est évidente. Dans beaucoup de cas, la dispersion protégée présente un *caractère chimique* incontestable.

18. L'étude des variations du seuil avec la dilution permet de calculer le nombre maximum de molécules d'hydroxyde, protégées par une masse constante de gélatine, lorsque la limite est pratiquement atteinte (paragraphe 14). 100 g de gélatine, pesée après séchage à l'air, protègent environ 0,66 molécules de $\text{Fe}(\text{OH})^3$ et 0,53 molécules de $\text{Cu}(\text{OH})^2$. Par conséquent, une molécule d'hydroxyde ferrique est liée à 150 g de gélatine séchée, soit à environ 130 g de gélatine anhydre, tandis que une molécule d'hydroxyde de cuivre semble liée à 160 g de gélatine anhydre. Etant donnée la difficulté de la détermination du seuil aux grandes dilutions, nous devons seulement retenir les résultats suivants :

1° Les masses de gélatine qui protègent une molécule de différents hydroxydes métalliques sont du même ordre de grandeur;

2° Cet ordre de grandeur peut être pris égal à 150 g.

Que représente cette masse de 150 g par rapport à la masse moléculaire de la gélatine ou, plus généralement, par rapport à la masse moléculaire d'une protéine quelconque ?

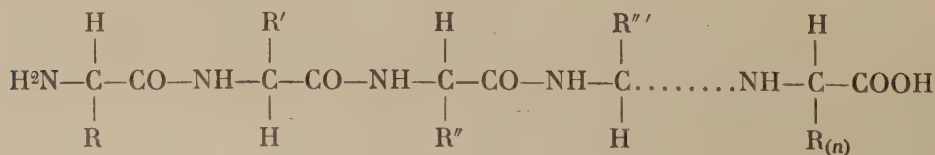
Les mesures de pression osmotique et la méthode d'ultra-centrifugation fournissent, pour les protéines, des masses moléculaires qui semblent des multiples de 17 000. Ces mesures concordent bien, pour l'ovalbumine cristallisée, et conduisent à lui attribuer une masse moléculaire de 34 000.

Le titrage des fonctions extrêmes acides et basiques a permis à LOEB d'indiquer, pour la gélatine, la masse beaucoup plus faible de 1 500. Ce résultat se rapproche des chiffres fournis par les méthodes récentes de titration selon lesquelles « l'équivalent » de gélatine pèserait 1 090 g, tandis que « l'équivalent » d'ovalbumine pèserait 1 150 g.

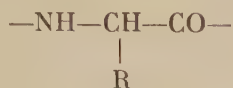
De toutes façons, la molécule de protéine est une macromolécule et sa masse est beaucoup trop élevée pour que l'on puisse admettre qu'une molécule de gélatine s'unisse à une molécule d'hydroxyde protégé. Si la masse moléculaire de la gélatine est égale à 1 500, une molécule de cette protéine se lie à environ dix molécules d'hydroxyde, quand le palier de saturation est atteint.

Par conséquent, les molécules du corps dispersé s'unissent à des fractions relativement faibles de la molécule protéique.

Or, dans l'hypothèse la plus communément admise, on suppose que la molécule géante de protéine est formée par l'assemblage d'un assez grand nombre de fragments simples, de structure analogue, appelés « motifs de répétition ». La molécule protéique est constituée par de longues chaînes aminées de la forme :



dans laquelle des radicaux R, R', etc. sont en nombre limité, souvent identiques, et portent rarement une fonction chimique active. Le motif *chimique* de répétition est donc :



Sa masse moyenne peut être évaluée par la mesure de la masse moléculaire moyenne des acides aminés produits par l'hydrolyse totale de la gélatine. En effet, cette hydrolyse sectionne la molécule protéique en ses tronçons homologues, sans détruire les rameaux latéraux, de sorte que chaque motif chimique est transformé en une molécule d'acide aminé. Naturellement, il est nécessaire de connaître le pourcentage de chaque amino-acide dans les produits de dégradation complète. C'est là le problème le plus délicat au point de vue expérimental. En utilisant les résultats quantitatifs de DAKIN [14], on trouve que la masse moyenne du motif de la gélatine est d'environ 85 g.

On sait, d'autre part, que les chaînes d'un gel de gélatine peuvent être orientées par des actions mécaniques. Le gel prend alors une structure analogue à celle d'un cristal. Son analyse aux rayons X donne la longueur d'un motif de répétition *géométrique* qui serait d'environ 9,7 Å, d'après J. J. TRILLAT [16]. Si l'on admet que l'intervalle, entre deux atomes consécutifs de la chaîne, est de 1,5 Å, on en déduit que le motif géométrique doit renfermer deux motifs chimiques. Ce résultat peut s'expliquer par la position alternée des radicaux latéraux relativement à la chaîne principale. Nous avons admis une telle alternance dans la formule développée écrite ci-dessus.

En résumé, la masse du motif chimique est 85 g, celle du motif géométrique 170 g et la masse de gélatine unie à une molécule d'hydroxyde vaut, en moyenne, 150 g. Nous en tirons notre seconde conclusion :

Une molécule d'hydroxyde est probablement liée, soit à un motif chimique, soit à un motif géométrique.

19. Quelle est la nature de cette liaison ? Si l'on fait abstraction des quelques molécules d'hydroxyde combinées aux fonctions acides de la gélatine, il ne peut s'agir d'une liaison chimique normale. L'union entre le corps protecteur et le corps protégé se fait donc vraisemblablement par valences complémentaires.

Il est assez facile d'avoir une idée approximative sur la solidité de la liaison étudiée.

Rappelons, qu'une fois réalisée, la dispersion protégée est un phénomène très stable. Ni l'adjonction d'un gros excès de réactif, ni l'élévation de température, ni le refroidissement et la gélification du sol n'influent sur elle.

Nous pouvons rapprocher ces observations de celles que l'on peut faire alors qu'une réaction chimique ordinaire se produit indiscutablement. Ainsi, quand on applique la méthode des mélanges au système glycérine-hydroxyde ferrique, dans lequel une solution de glycérine remplace le sol gélatineux, on constate évidemment l'existence d'un seuil de précipitation. Ce seuil est dû au

fait que le chlorure ferrique se combine à la glycérine, pour donner un glycérate de fer soluble qui n'est pas détruit par action de l'ammoniaque. Or ce seuil ne paraît pas tellement plus stable que celui qu'on observe avec la gélatine.

Par ailleurs, si l'on soumet le complexe gélatine-hydroxyde protégé à l'électrodialyse, la séparation des deux corps se fait *très aisément*. La gélatine pure est régénérée, tandis que le fer ou le cuivre traversent la membrane semi-perméable de l'électrodialyseur. Il semble même que la simple dialyse puisse s'effectuer partiellement. En outre, quand on étudie la formation des anneaux de Liesegang, on constate que le corps insoluble protégé dans les espaces clairs diffuse peu à peu vers les strates de précipité.

Ces résultats nous conduisent à une troisième conclusion :

La liaison, entre le corps protecteur et le corps protégé, sans être bien solide, n'est pas tellement fragile et il est probable que le complexe formé est partiellement ou totalement ionisé.

20. L'exemple que nous avons donné, au sujet de la glycérine, conduit à se demander si le fer et le cuivre ne s'engagent pas avec la gélatine lorsqu'ils se trouvent à l'état de chlorure ferrique ou de sulfate de cuivre, c'est-à-dire avant la formation d'hydroxyde. Nous ne saurions être affirmatif à ce sujet. Nous ne croyons cependant pas que le fer s'engage d'une façon appréciable avec la gélatine, avant le mélange final.

Enfin, il est normal de se demander quel est l'atome ou le groupement d'atomes du motif gélatineux qui se lie à la molécule d'hydroxyde.

Pour expliquer un certain nombre de propriétés des gels ou des sols de gélatine, on admet que les chaînes protéiques sont reliées entre elles, dans l'espace, par des valences complémentaires qui partent d'un radical (CO) pour aboutir à un radical (NH), par l'intermédiaire de molécules d'eau, de sorte que l'ensemble présente une sorte de structure réticulaire dont l'élément est le motif de répétition moyen [15]. Dans les gels, ces liaisons latérales sont nombreuses et serrées. Elles se relâchent dans les sols, *d'autant plus que la dilution est plus grande*. Leur existence permet d'interpréter la rigidité des sols. Nous sommes tentés d'admettre que l'hydroxyde se fixe sur ces valences complémentaires disponibles, le métal étant lié au radical (CO). A la limite, pour les très grandes dilutions, la gélatine est complètement saturée. Chaque motif retient une molécule d'hydroxyde.

Il existe une objection d'ordre expérimental à cette hypothèse. En effet, nous avons vérifié que la présence de l'hydroxyde protégé ne modifie *absolument pas* le point de solidification de la gélatine et cette gélification ne cause aucune précipitation supplémentaire, quand la concentration du mélange en corps dispersé atteint ou dépasse celle qui correspond au seuil.

Donc, l'hydroxyde protégé n'est pas fixé sur des valences complémentaires nécessaires à la formation du gel. On peut lever l'objection, en supposant que la gélification ne fait que resserrer des liaisons déjà existantes, la proportion des valences libres étant constante pour une dilution donnée, que le colloïde soit sous forme sol ou sous forme gel.

Pour avoir une opinion définitive, il serait nécessaire de rechercher si le pouvoir rotatoire de la gélatine est modifié et comment il est modifié par la présence d'un corps protégé. En outre, il serait bon de faire l'analyse des complexes gélatine-hydroxydes, aux rayons infra-rouges. C'est un travail que nous espérons entreprendre quand nous aurons des possibilités matérielles suffisantes.

QUATRIÈME PARTIE

APPLICATIONS

1° PROBLÈMES DE DIFFUSION

NÉCESSAIRES A L'ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE LIESEGANG

21. Presque toutes les théories relatives aux anneaux de Liesegang reposent sur l'existence plus ou moins hypothétique d'un seuil.

L'étude de la dispersion protégée révèle l'existence incontestable d'un seuil de précipitation qui est, en général, nettement plus élevé que le seuil de solubilité.

Mais la notion de seuil ne permet pas, à elle seule, de donner une explication complète du phénomène de Liesegang ni, *a fortiori*, d'aborder son étude quantitative.

En effet, l'observation et les mesures montrent que la formation rythmique d'un précipité est sous l'étroite dépendance des diffusions des deux réactifs, en particulier de la diffusion rétrograde du réactif interne.

C'est pourquoi nous avons abordé l'étude de plusieurs problèmes de diffusion. Des deux problèmes principaux, l'un a déjà été résolu par STEFAN [19], [20]. Nous le reprendrons brièvement, afin de préciser les hypothèses faites et d'adapter sa solution aux tables numériques que nous avons entre les mains.

ADAIR [22] s'est attaqué au second problème dont la solution approchée est nécessaire, pour calculer les coefficients de diffusion des corps dissous, dans la méthode de l'indicateur. Nous avons utilisé l'une de ses hypothèses fondamentales.

22. Rappelons les bases essentielles de la théorie de la diffusion.

La diffusion d'un corps pur A, dans un solvant, obéit aux mêmes lois que la diffusion de la chaleur dans un corps conducteur.

La quantité dQ de A, qui traverse la surface S, suivant la direction ox normale à S, pendant le temps dt , est :

$$(1) \quad dQ = -k \cdot S \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dt.$$

C désigne la concentration de la solution au point d'abscisse x et par suite $\frac{\partial C}{\partial x}$ est le gradient de la concentration suivant la direction ox . k est le coefficient de diffusion de A, dans son solvant. Nous supposons k indépendant de la concentration C.

L'égalité (1) permet de démontrer aisément la formule de Fick [18] :

$$(2) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

à partir de laquelle s'effectuent presque tous les calculs sur la diffusion.

L'équation (2) admet des solutions intéressantes de la forme $C = \varphi(u)$ avec $u = f(x, t)$. Des raisons d'homogénéité conduisent à poser $u = \frac{\alpha \cdot x}{\sqrt{k \cdot t}}$, α étant une constante. Posons, par exemple :

$$(3) \quad u = \frac{x}{\sqrt{2k \cdot t}}.$$

Calculons $\frac{\partial C}{\partial t}$ et $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ en supposant k constant et portons leurs valeurs dans l'équation de Fick. On obtient :

$$\frac{\varphi''(u)}{\varphi'(u)} = -u.$$

Une première intégration donne :

$$\varphi'(u) = A' \cdot e^{-\frac{u^2}{2}},$$

et une seconde intégration :

$$(4) \quad C = \varphi(u) = A' \int_0^u e^{-\frac{u^2}{2}} du + B.$$

L'équation précédente peut se mettre sous la forme :

$$(5) \quad C = A \cdot \Psi(u) + B,$$

qui fait apparaître la fonction :

$$(6) \quad \Psi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-\frac{u^2}{2}} du,$$

dont nous possédons des tables numériques complètes.

La fonction $\Psi(u)$ s'annule avec u et elle tend très rapidement vers 0,5, quand u augmente indéfiniment. Pratiquement, $\Psi(u)$ a déjà atteint sa limite lorsque $u = 4,40$.

Naturellement, les constantes d'intégration A et B sont déterminées, dans chaque cas particulier, par des conditions aux limites.

23. Premier problème.

Au temps $t = 0$, une solution S_1 , de concentration C_0 maintenue constante, est mise en contact par la surface plane Σ avec une colonne infinie S_2 du solvant pur, dans un tube cylindrique. Le corps dissous diffuse lentement dans S_2 (fig. 6). Quelle est, au bout du temps t , la concentration C de S_2 en un point M défini par son abscisse x comptée à partir de Σ ?

Les conditions aux limites sont les suivantes :

Pour $t = 0$, $C = 0$ quel que soit x ; pour $x = 0$, $C = C_0$ quel que soit t .

Or, pour $t = 0$, u devient infini (sauf pour $x = 0$) et $\Psi(u) = \frac{1}{2}$.

Donc d'après l'équation (5) :

$$0 = \frac{A}{2} + B \quad \text{ou} \quad A = -2B.$$

Pour $x = 0$, $u = 0$ et $\Psi(u) = 0$. Comme $C = C_0$, on obtient $C_0 = B$ et par suite $A = 2C_0$.

En définitive l'équation (5) devient :

$$(7) \quad C = C_0 [1 - 2 \Psi(u)].$$

Avec :

$$\Psi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-\frac{u^2}{2}} du \quad \text{et} \quad u = \frac{x}{\sqrt{2kt}}.$$

Prenons un cas concret, celui de la diffusion du nitrate d'argent dans l'eau. Le coefficient k est très voisin de $1,25 \cdot 10^{-5}$ c.g.s. vers 12° . Etudions la répartition des concentrations au temps $t = 40\,000$ s, un peu supérieur à 11 h. Le produit $2k \cdot t$ est alors égal à 1 de sorte que $u = x$. Grâce aux tables numériques, il est facile de construire la courbe obtenue, en portant x en abscisses et $\frac{C}{C_0}$ en ordonnées (fig. 7).

Théoriquement, l'effet de la diffusion se fait sentir dès le début jusqu'à l'infini. Pratiquement, au temps $t = 40\,000$ s, la concentration devient nulle pour $x = 3$ cm.

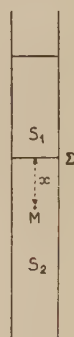


Fig. 6

En chaque point de S_2 , la concentration croît régulièrement depuis 0 pour $t = 0$ jusqu'à C_0 pour t infini. Il n'y a rien, dans ce phénomène, qui rappelle la propagation d'un front continu.

Il est particulièrement important, pour la suite de notre étude, de chercher le temps nécessaire pour qu'une concentration donnée s'établisse en un point d'abscisse x . Supposons qu'il s'agisse de la concentration $C = \frac{C_0}{100}$. La formule (7) montre que cette concentration est atteinte en chaque point, lorsque la fonction $\Psi(u)$ prend la valeur 0,495 ce qui entraîne, pour u , la valeur constante 2,58.

Donc :

$$2,58 = \frac{x}{\sqrt{2k \cdot t}}.$$

C'est-à-dire :

$$t = \frac{x^2}{13 \cdot k},$$

soit environ, dans le cas du nitrate d'argent, $t = 6\,150\,x^2$.

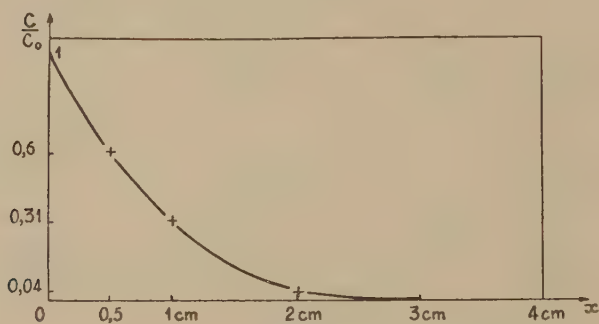


Fig. 7

Si $x = 1$ cm, $t = 6\,150$ s.

En un point d'abscisse $x = 1$ cm, la concentration est devenue le 1/100 de ce qu'elle est dans la solution S_1 , au bout d'un temps légèrement supérieur à 1 h 40 m.

D'une façon générale, le temps t , nécessaire à l'établissement d'une concentration de valeur donnée, est proportionnel au carré de l'abscisse x .

24. Application à la mesure des coefficients de diffusion.

Les résultats précédents permettent de mesurer les coefficients de diffusion par une méthode très simple au point de vue expérimental, celle de l'indicateur.

Admettons que l'on veuille déterminer le coefficient de diffusion d'un acide. Dans une cuve contenant la solution acide, on fait plonger de quelques centimètres un long tube de verre muni d'un robinet, à sa partie supérieure, et rempli d'eau additionnée d'un réactif coloré. La manœuvre convenable du robinet permet d'obtenir une surface de séparation nette entre les deux liquides,

surface à partir de laquelle s'effectue la diffusion. Le virage se produit à chaque instant dans la section du tube où la concentration atteint une certaine valeur déterminée très faible. A condition que le volume de la solution acide soit assez grande, la concentration de celle-ci ne varie pratiquement pas durant l'expérience et les conditions sont les mêmes que celles du cas théorique étudié précédemment.

En suivant le virage de l'indicateur, l'observateur a l'impression, d'ailleurs fautive, qu'il assiste à la propagation d'un front net de l'acide. En réalité, il observe la progression de la perturbation de concentration constante C qui provoque le virage de l'indicateur. Comme on devait s'y attendre, la hauteur h mesurée, atteinte par l'acide, est proportionnelle à la racine carrée du temps.

Il est facile, par une expérience auxiliaire, de déterminer la concentration C juste suffisante pour provoquer le virage de l'indicateur. La formule (7) permet de calculer la valeur correspondante de $\Psi(u)$ et les tables numériques donnent la valeur de u . Connaissant u et le rapport constant $\frac{x^2}{t}$ on en déduit :

$$(8) \quad k = \frac{1}{2} \frac{x^2}{t} \frac{1}{u^2}.$$

On peut reprocher à la méthode l'imprécision sur l'origine de la diffusion car le début de l'expérience n'est pas très bien défini.

On évite cet inconvénient en remplaçant, dans le tube, l'eau pure par un gel de gélatine. Le début de l'expérience coïncide alors avec l'instant précis où le gel entre en contact avec la solution acide. On obtient des résultats analogues aux précédents. Les coefficients de diffusion, dans un gel, diffèrent assez peu des coefficients de diffusion dans l'eau pure. Ils sont plus faibles.

Si l'on fait diffuser le corps étudié dans un gel, on peut utiliser, comme indicateur, un second corps qui donne avec le premier un précipité visible. Bien entendu, la concentration de l'indicateur dans le gel doit être très faible.

ADAIR a étudié ainsi la diffusion du chlorure de sodium dans un gel contenant des traces de nitrate d'argent.

Il faut bien remarquer que les conditions de la diffusion sont légèrement modifiées. Il existe maintenant un véritable front de diffusion. C'est le front de la perturbation dont la concentration est juste suffisante pour neutraliser le nitrate d'argent car, en admettant que la précipitation soit complète, il ne peut y avoir de molécules de chlorure en delà, ni de molécules de nitrate en deçà. Rien ne permet d'affirmer, *a priori*, que la formule de Fick et ses conséquences sont encore rigoureusement applicables.

ADAIR admet que la diffusion jusqu'au front de progression est la même que s'il n'y avait pas de nitrate d'argent et si le gel présentait, dès le début de l'expérience, une concentration en chlorure négative et égale en valeur absolue à sa concentration en nitrate [22].

Présentée brutalement sous la forme précédente, cette première hypothèse d'ADAIR paraît quelque peu paradoxale. Elle est cependant beaucoup plus naturelle qu'on pourrait le croire, *a priori*. D'ailleurs, elle est en partie justifiée par le fait que l'abscisse du front de diffusion reste proportionnelle à la racine carrée du temps.

Si nous avons rappelé, avec quelques détails, les applications du premier problème de diffusion, c'est parce qu'elles montrent comment ADAIR a été conduit tout naturellement à s'attaquer au second problème qui nous intéresse.

25. Deuxième problème.

Le deuxième problème dont la solution, tout au moins approchée, est nécessaire à l'étude des anneaux de Liesegang, se présente ainsi :

Une solution d'un réactif externe R_e de concentration constante C_0 , est mise en contact, à l'instant $t = 0$, avec un gel qui renferme un réactif interne R_i . La concentration du gel en R_i est uniforme et égale à Γ_0 . Γ_0 est faible devant C_0 mais non négligeable. Le réactif externe et le réactif interne réagissent immédiatement l'un sur l'autre, en fournissant un précipité totalement insoluble et non protégé.

Dans ce cas idéal, il existe forcément un front net de diffusion du réactif externe car, aucune molécule du R_i ne peut traverser les points de réaction, sans être immédiatement neutralisé par un excès du R_e .

Puisque, sur le front de diffusion F , la concentration du R_i est nulle, ce réactif effectue une diffusion rétrograde vers F et il en résulte un appauvrissement en R_i au voisinage de F .

Dans le problème étudié, trois questions intéressantes se posent :

- a) Quelle est la loi de progression du front de diffusion ?
- b) Quelle est la distribution des concentrations du R_e dans le gel à l'instant t ?
- c) Comment varie la concentration du R_i , au voisinage du front de diffusion ?

Dans une seconde tentative, pour obtenir la solution générale, ADAIR écrit que les flux opposés du R_e et du R_i à travers la section du tube qui coïncide avec le front F , à l'instant t , sont égaux en valeur absolue.

Il ne peut en être rigoureusement ainsi car F serait immobile. Mais l'erreur commise est certainement faible. De fait, l'auteur obtient d'excellentes valeurs pour les coefficients de diffusion.

Toutefois, les équations obtenues sont compliquées et s'appliquent strictement au front F . Comme nous désirons avoir une représentation approchée des courbes de concentration du R_e et de R_i nous avons repris, sous une forme un peu nouvelle, la première hypothèse d'ADAIR.

26. Progression du front de diffusion du réactif externe R_e .

Pour étudier la progression du front de diffusion, nous utilisons des tubes de verre verticaux de 50 cm de longueur et de 0,2 cm de diamètre intérieur. Dans chaque tube est coulé le gel imprégné du réactif interne R_i .

Dans certains tubes, nous avons versé le R_e sur le gel, comme dans le cas habituel d'obtention du phénomène de Liesegang. D'autres tubes ont été renversés sur une large cuve remplie de R_e , de façon à réaliser des conditions expérimentales aussi voisines que possible des conditions théoriques. En fait, lorsque la quantité de R_e est suffisante, les différences observées sont négligeables. Les faibles courants de convection, qui se produisent dans la solution du réactif externe, suffisent à l'homogénéiser et à maintenir pratiquement constante sa concentration C_0 jusqu'à la surface de séparation. Par mesure de précaution, nous avons cependant eu soin d'agiter la solution de temps à autre.

Le front de diffusion est suivi à l'aide d'un cathétomètre à lunettes donnant le 1/50 de mm. Nous avons opéré dans une salle dont la température demeurerait voisine de 10°.

Expérimentant sur des systèmes très différents, avec des concentrations en R_e et R_i aussi variées que possible, nous avons toujours obtenu des résultats analogues.

Soit x l'abscisse du front de diffusion comptée à partir de la surface de séparation Σ du R_e et du gel, et soit t le temps mis par ce front pour avancer de x . Au début de la diffusion, pendant plusieurs heures, le rapport $\frac{x^2}{t}$ décroît constamment, mais de moins en moins vite. Il tend vers une limite pratiquement atteinte au bout d'un temps qui varie, selon les cas, de 2 ou 3 h à 24 h. Nous avons pu vérifier qu'il reste ensuite constant, aux erreurs d'expérience près, pendant une quinzaine de jours.

La diminution de $\frac{x^2}{t}$, au début de la diffusion, ne peut être attribuée à des erreurs de visée car, bien que l'erreur relative commise sur la mesure de x soit grande, au début de l'expérience, elle n'est pas suffisante pour expliquer les écarts observés. Nous attribuons ce « rush » initial du réactif externe au fait que la diffusion rétrograde du réactif interne est négligeable pendant les premières heures, tandis qu'une sorte d'équilibre dynamique s'établit par la suite entre les deux réactifs.

A titre d'exemple, voici les résultats obtenus dans le cas suivant :

La solution externe est une solution de nitrate d'argent à 20/100. Le nitrate d'argent diffuse dans un gel de gélatine à 5/100 renfermant 2/1 000 de son poids de sélénite de sodium.

Les valeurs numériques de t , x^2 et $\frac{x^2}{t}$ sont rassemblées dans le tableau IX.

La courbe correspondante est donnée par la *figure 8*.

Il est à remarquer que le système étudié a fourni des strates extrêmement fines, invisibles à l'œil nu, à partir de la deuxième séance, c'est-à-dire à partir du moment où le rapport $\frac{x^2}{t}$ est devenu sensiblement constant.

TABLEAU IX

t sec	x cm	x^2	$\frac{x^2}{t} \cdot 10^5$ c.g.s.	OBSERVATIONS
270	$2 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	14,80	1 ^{re} séance
672	$3 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-2}$	13,39	
1230	$4 \cdot 10^{-1}$	$16 \cdot 10^{-2}$	13,00	
2040	$5 \cdot 10^{-1}$	$25 \cdot 10^{-2}$	12,25	
3030	$6 \cdot 10^{-1}$	$36 \cdot 10^{-2}$	11,88	
4350	$7 \cdot 10^{-1}$	$49 \cdot 10^{-2}$	11,26	
5670	$8 \cdot 10^{-1}$	$64 \cdot 10^{-2}$	11,28	
7470	$9 \cdot 10^{-1}$	$81 \cdot 10^{-2}$	10,84	
67530	2,52	6,3504	9,40	2 ^e séance
68280	2,535	6,4262	9,41	
69180	2,555	6,5280	9,43	
70680	2,585	6,6822	9,45	
72180	2,615	6,8382	9,47	
85230	2,840	8,0656	9,46	3 ^e séance
86895	2,875	8,2656	9,51	
156180	3,833	14,6919	9,47	4 ^e séance
247620	4,792	22,9632	9,27	5 ^e séance
332220	5,562	30,9358	9,32	6 ^e séance
347940	5,678	32,2397	9,27	7 ^e séance
487770	6,750	45,56	9,34	8 ^e séance

Ce résultat nous paraît très général. Les anneaux de Liesegang ne peuvent se former que lorsque le rapport $\frac{x^2}{t}$ est devenu sensiblement constant, c'est-à-dire lorsqu'un certain équilibre dynamique s'est établi entre les deux réactifs. Au début de la diffusion, tant que le réactif interne n'a pas eu le temps

d'effectuer sa diffusion rétrograde d'une façon sensible, le rapport $\frac{x^2}{t}$ diminue très vite et il ne peut pas se former d'anneaux. On obtient un bouchon de précipité.

Les résultats relatifs au rapport $\frac{x^2}{t}$ sont les mêmes, lorsqu'il ne se forme pas d'anneaux. La formation des anneaux ne modifie pas le mouvement général

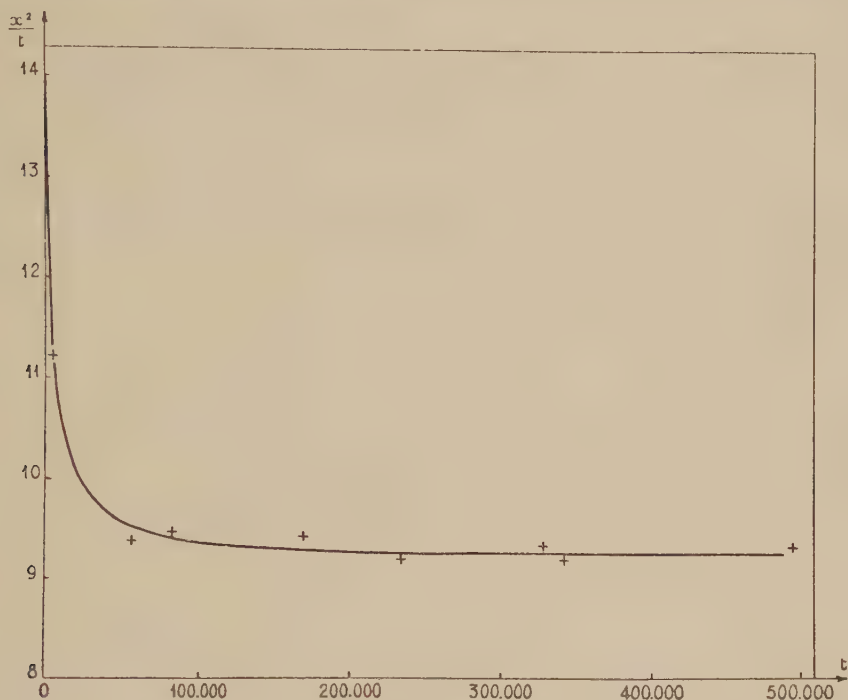


Fig. 8

de diffusion, mais elle superpose localement, à ce mouvement général sur le front F, un mouvement rythmique, d'amplitude très faible quand les anneaux sont peu espacés. Nous aurons l'occasion de préciser cette dernière observation.

27. Observation de la diffusion rétrograde du réactif interne R_i . Méthode du révélateur.

Si l'observation directe du déplacement de F n'offre aucune difficulté particulière, par contre, celle de la diffusion rétrograde du R_i est généralement impossible.

Certes, quand le R_i est fortement coloré, on peut constater sa diffusion rétrograde, sans avoir recours à un artifice quelconque. Mais il s'agit là de cas exceptionnels et ne permettant que des observations très imprécises.

On pourrait, dans le cas où la diffusion s'effectue dans un tube, casser celui-ci à l'instant voulu et découper le cylindre de gel, au delà de F, en petites tranches égales que l'on soumettrait à l'analyse chimique. Mais la méthode est délicate, peu précise pour les faibles concentrations en R_i , et elle ne peut

s'appliquer qu'aux gels qui ne se collent pas sur le verre, tels que l'agar-agar. On ne peut l'appliquer à la gélatine.

C'est pourquoi nous avons étudié la diffusion rétrograde du R_i dans les plaques de gélatine, bien qu'elle soit un peu différente de celle qui se produit dans les tubes. Les résultats obtenus se sont montrés suffisants pour guider ou confirmer nos hypothèses fondamentales.

Cette étude nous a conduit à « révéler » les plaques, soit dans le réactif externe, soit dans le réactif interne, soit même dans un réactif étranger.

La méthode est d'une extrême simplicité et rappelle les manipulations élémentaires de la photographie.

Supposons qu'il s'agisse de la formation d'anneaux au sélénite d'argent obtenus, par diffusion du nitrate d'argent, dans un gel de gélatine électrodialysée imprégnée de sélénite de sodium.

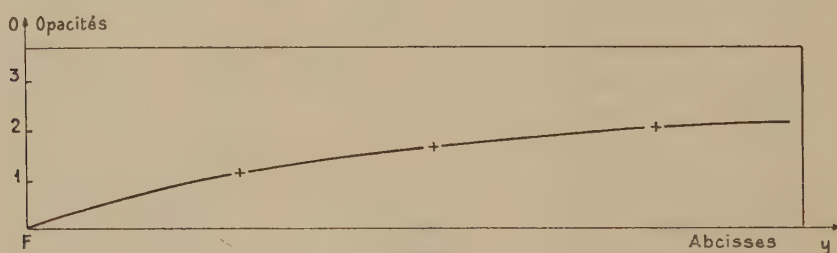


Fig. 9

Si l'on désire fixer le phénomène à un instant donné et observer l'état actuel du R_i , c'est-à-dire du sélénite de sodium, on plonge la plaque dans un bain constitué par une solution concentrée de nitrate d'argent. L'épaisseur de la lame gélatineuse étant très faible, le sélénite qui était demeuré à l'état libre, précipite très rapidement. La plaque est ensuite lavée pendant une heure ou deux dans de l'eau courante pure. On la fait sécher comme une plaque photographique.

L'un des premiers avantages de ce traitement est de permettre la conservation presque indéfinie du phénomène étudié.

Nous avons ainsi fixé des plaques renfermant des centaines d'anneaux de sélénite d'argent si fins, qu'on ne peut les voir à l'œil nu, et qui constituent de beaux réseaux de diffraction circulaires à pas régulièrement croissant. Ces réseaux se conservent très bien, à condition de les tenir à l'abri de la lumière, lorsqu'on ne les utilise pas.

La révélation dans le R_e ne modifie pas les anneaux formés. Elle met en évidence, autour du dernier anneau, une couronne circulaire appauvrie en réactif interne. La largeur de cette couronne est de l'ordre de 5 mm, quand le phénomène de Liesegang est en plein développement.

Il est très intéressant de soumettre la plaque révélée à l'analyse microphotométrique. La zone appauvrie en R_i , c'est-à-dire celle qui fait

immédiatement suite au front de diffusion F, donne des microphotogrammes du type de celui que nous avons reproduit sur la *figure 9*. L'opacité o est d'abord sensiblement proportionnelle à l'abscisse $x' = FM$ du point considéré M. Elle tend ensuite asymptotiquement vers la valeur constante o_m du fond de plaque.

La largeur de la couronne croît lentement et régulièrement, à mesure que le front s'éloigne de l'origine de diffusion.

On a l'impression d'observer un phénomène très stable. Un véritable équilibre mobile paraît se réaliser entre le R_e et le R_i .

La révélation fait souvent paraître, contre le front F, une très fine couronne légèrement opaque.

Ces résultats sont tout à fait généraux. Chaque fois que des anneaux sont en formation, on peut observer cette couronne dégradée causée par la diffusion rétrograde.

Bien entendu, on l'observe aussi quand il se forme un précipité continu, mais elle n'est pas toujours aussi large.

Si l'on révèle la plaque dans le réactif interne, il se forme un précipité continu dans tout l'espace ou diffuse le R_e . Ce précipité se superpose à celui qui s'est déjà déposé dans les anneaux. Il ne semble pas, d'après les résultats, que la présence des anneaux modifie d'une façon appréciable la diffusion du R_e en arrière du front de progression.

Critique de la méthode.

Afin de fixer la marche du phénomène à un instant précis, il est nécessaire que le réactif du bain pénètre très vite dans la gélatine. Cette condition est réalisée quand la lame gélatineuse est mince et le bain suffisamment concentré.

Si la normalité du bain était égale à la normalité du gel, le réactif du bain n'aurait pas tendance à pénétrer dans le gel. Il doit donc exister une grosse différence entre la concentration du bain, et la concentration du gel, par rapport au réactif que l'on veut précipiter.

Une autre raison conduit à utiliser des bains concentrés. C'est que le précipité obtenu est généralement protégé par le gel. Or, nous savons que pour abaisser le seuil de précipitation, il suffit d'opérer en présence d'un gros excès de l'un des réactifs. Cependant, il est certain qu'une faible partie du précipité demeure à l'état de dispersion protégée.

Il ne faut pas l'oublier lorsqu'on fait l'analyse microphotométrique des plaques révélées.

Cette analyse microphotométrique vient compléter heureusement les résultats qualitatifs obtenus par la seule observation. Elle ne peut cependant conduire à des mesures précises, que si l'épaisseur de la lame de gel est parfaitement constante.

28. Étude théorique de la diffusion du réactif externe.

Nous venons de voir que la précipitation d'une partie importante du réactif externe ne semble pas influencer sur les lois générales de la diffusion. En particulier, il est très remarquable que le rapport $\frac{x^2}{t}$ reste constant sur le front de diffusion au bout d'un certain temps. C'est pourquoi, nous croyons légitime d'admettre que la progression du R_e obéit toujours à la loi de Fick. Par suite, la concentration du R_e , en un point d'abscisse x , est :

$$(9) \quad C = A \cdot \Psi(u) + B$$

avec :

$$\Psi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-\frac{u^2}{2}} du \quad \text{et} \quad u = \frac{x}{\sqrt{2k \cdot t}}.$$

Les constantes A et B sont toujours déterminées par les conditions aux limites.

L'une de ces conditions est la même que dans le premier problème : pour $x = 0$, $C = C_0$ quel que soit t . Or pour $x = 0$, $u = 0$ et $\Psi(u) = 0$. Donc $B = C_0$.

Par contre, l'autre condition a changé car, sur le front de diffusion F , dans chaque unité de volume, le R_e perd une quantité C_f qui se combine au réactif interne. Une portion C_1 de C_f est neutralisée par la quantité Γ_0 du R_i qui se trouve sur place et l'autre portion, beaucoup plus petite, C'_1 de C_f est neutralisée par le R_i qui effectue sa diffusion rétrograde.

Quand Γ_0 est très faible devant C_0 , ce qui est souvent réalisé dans le phénomène de Liesegang, on peut confondre C_f et C_1 en première approximation, c'est-à-dire négliger l'influence de la diffusion rétrograde du R_i .

Dans tous les cas, la quantité C_f peut être considérée comme constante, dès que le rapport $\frac{x^2}{t}$ devient lui-même constant. Il ne s'agit pas là d'une simple hypothèse. Le fait peut être vérifié par la microphotométrie des plaques ou la mesure de l'opacité des tubes. Lorsqu'aucun phénomène rythmique ne se produit, la concentration du précipité est sensiblement constante dans le gel, sauf au début de la diffusion.

Ainsi, tout au long du trajet du R_e , sur le front F , disparaît la quantité C_f de ce réactif par unité de volume. Pour tenir compte mathématiquement de cette « chute » du R_e , il est normal d'admettre que tout se passe comme si, au début de l'expérience, il y avait une concentration $-C_f$ en réactif externe dans tout le gel. C'est l'hypothèse d'ADAIR.

Donc pour $t = 0$, $C = -C_f$ quel que soit x . Or u devient infini pour $t = 0$ et $\Psi(u)$ prend la valeur $\frac{1}{2}$.

Par conséquent :

$$-C_f = \frac{A}{2} + C_0 \quad \text{d'où} \quad A = -2(C_0 + C_f).$$

En définitive, la concentration du R_e est donnée par la formule :

$$(10) \quad C = C_0 - 2(C_0 + C_f) \cdot \Psi(u).$$

Supposons C_f très voisin de C_1 , c'est-à-dire admettons que l'influence de la diffusion rétrograde du R_i soit faible. On obtiendra une bonne valeur, approchée de la concentration en écrivant :

$$(11) \quad C = C_0 - 2(C_0 + C_1) \cdot \Psi(u).$$

Or, sur le front F , la concentration du R_e est nulle ($C = 0$). Par suite, la valeur approchée de $\Psi(u)$ sur ce front est :

$$(12) \quad \Psi(u) = \frac{C_0}{2(C_0 + C_1)}.$$

Dans les systèmes d'unités employées pour l'étude de la diffusion, les concentrations sont exprimées en grammes par centimètre cube.

Reprenons l'exemple indiqué au paragraphe 26. La concentration de la solution de nitrate d'argent (réactif externe) est sensiblement $C_0 = 0,2$ g/cm³. La concentration du gel en sélénite de sodium (réactif interne) est $\Gamma_0 = 0,002$ g/cm³. L'équation chimique qui exprime la réaction :



permet de calculer la masse C_1 de nitrate qui neutralise la masse Γ_0 de sélénite de sodium. On trouve $C_1 = 0,00393$. Par suite :

$$\Psi(u) = \frac{0,2}{2(0,2 + 0,00393)} = 0,49078.$$

Les tables numériques fournissent la valeur correspondante de u sur le front F :

$$u = 2,355.$$

Or :

$$u = \frac{x}{\sqrt{2k \cdot t}}.$$

Donc :

$$k = \frac{1}{2} \cdot \frac{x}{t} \cdot \frac{1}{u^2}.$$

Prenons pour $\frac{x^2}{t}$ la valeur expérimentale $9,40 \cdot 10^{-5}$ tirée du tableau IX :

A 10° :

$$k = \frac{1}{2} \cdot 9,4 \frac{(2,355)^2}{10^{-3}} = 0,847 \cdot 10^{-5} \text{ c.g.s.}$$

On trouve ainsi une valeur approchée un peu trop faible pour k car $\Psi(u)$ et u sont un peu trop grands.

Nous verrons comment on peut faire la correction de diffusion rétrograde du R_i .

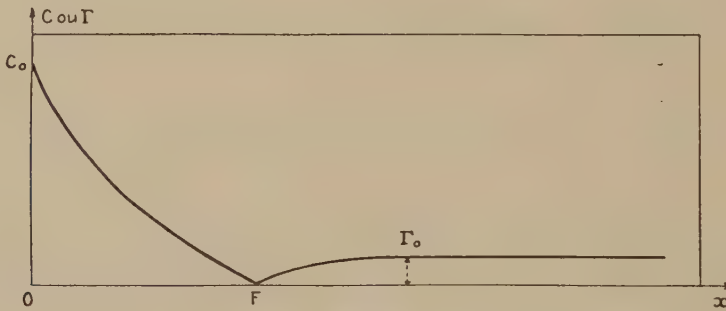


Fig. 10

A l'instant t , en un point d'abscisse x , le gradient de concentration est :

$$(13) \quad \frac{\partial C}{\partial x} = - \frac{2(C_0 + C_1)}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{u^2}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2k \cdot t}}.$$

Pour obtenir une expression plus simple de ce gradient, sur le front F , on peut remarquer que la quantité :

$$dQ = -k \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dt,$$

qui traverse 1 cm^2 du front pendant le temps dt , avance de dx en neutralisant la quantité $\Gamma_0 \cdot dx$ de réactif interne. Or on sait que, pour neutraliser la quantité Γ_0 de R_e , il faut une quantité C_1 de R_i . Donc pour neutraliser $\Gamma_0 \cdot dx$ il faut :

$$dQ = C_1 dx \text{ de } R_e.$$

Egalons les deux valeurs de dQ :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{C_1}{k} \cdot \frac{dx}{dt}.$$

$\frac{dx}{dt}$ est la vitesse V de progression du front F . Donc :

$$(14) \quad \frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{C_1}{k} \cdot V.$$

On obtient ainsi le coefficient angulaire au point F de la courbe des concentrations donnée par l'équation 11. Cette courbe, à l'instant t , est représentée sur la *figure 10* (portion C_0F).

29. Étude théorique de la diffusion rétrograde du réactif interne.

La microphotographie des plaques révélées nous a donné une idée assez précise de la forme de la courbe $\Gamma = f(y)$ qui représente la concentration Γ du réactif interne en un point M dont l'abscisse, par rapport au front F , est $y = FM$ (paragraphe 27 et *figure 9*).

Pendant un temps relativement long, de l'ordre d'une heure, la vitesse V de F reste pratiquement constante et la courbe $\Gamma = f(y)$ se déplace avec F sans se déformer.

Soit $x = OM$ l'abscisse de M par rapport à un point fixe O du tube situé, à l'époque considérée, un peu en arrière de F . On peut écrire :

$$OM = OF + FM.$$

Or $OF = V \cdot t$ puisque O est voisin de F . Donc :

$$x = V \cdot t + y.$$

La concentration Γ du R_t , au point M , est fonction du temps t et de l'abscisse x :

$$\Gamma = f(x, t) = f[(V \cdot t + y), t].$$

La dérivée partielle de Γ par rapport à y est donc :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial y} = \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial y} = \frac{\partial \Gamma}{\partial x}.$$

puisque

$$\frac{\partial x}{\partial y} = 1.$$

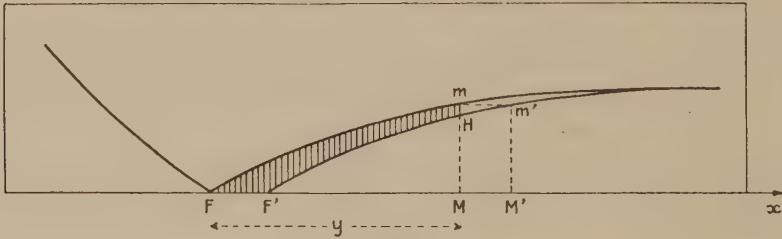
Elle est égale au gradient de concentration $\frac{\partial \Gamma}{\partial x}$.

Ces résultats d'origine expérimentale vont nous permettre de trouver l'équation de la courbe $\Gamma = f(y)$.

Pour simplifier les calculs, nous supposons que le tube dans lequel s'effectue la diffusion a une section de 1 cm^2 .

Sur la *figure 11* nous avons tracé la courbe $\Gamma = f(y)$ au voisinage de F. Au point M la concentration est $\Gamma = Mm$. Il est à remarquer que la surface comprise entre la portion Fm de la courbe, le fragment FM de l'axe des abscisses et la verticale Mm, représente la quantité de R_i comprise entre le front F et la section S du tube passant par M.

Pendant le temps dt le front F avance de $FF' = V \cdot dt$, tandis que la courbe Fm se déplace parallèlement à elle-même, pour venir en F'm'. La portion de gel comprise entre F et S s'est donc appauvrie d'une quantité de R_i



figurée par l'aire hachurée FF' Hm. Cette aire est d'ailleurs égale, à l'infiniment petit d'ordre supérieur Hm m' près, à l'aire rectangulaire mMM' m'. En effet, la surface FMm est égale à la surface F'M'm'.

Comme $MM' = FF' = V \cdot dt$, la quantité de R_i qui a disparu est :

$$dQ = MM' \times Mm = V \cdot dt \cdot \Gamma = \Gamma \cdot V \cdot dt.$$

Ecrivons que dQ est égale à la différence entre la quantité :

$$dQ_1 = \Gamma_0 \times FF' = \Gamma_0 \cdot V \cdot dt,$$

qui a disparu sous forme de précipité sur le front F et la quantité :

$$dQ_2 = k' \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \cdot dt.$$

qui a traversé la section S pour pénétrer dans la zone FS (k' est le coefficient de diffusion du R_i).

$$dQ = \Gamma_0 \cdot V \cdot dt - k' \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \cdot dt,$$

ou, puisque :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial x} = \frac{\partial \Gamma}{\partial y},$$

$$dQ = \Gamma_0 \cdot V \cdot dt - k' \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial y} \cdot dt.$$

Egalons les deux valeurs de dQ :

$$\Gamma \cdot V \cdot dt = \Gamma_0 \cdot V \cdot dt - k' \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial y} \cdot dt.$$

d'où :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial y} = \frac{V}{k'} (\Gamma_0 - \Gamma).$$

Puisque l'ensemble de la figure se déplace sans se déformer pendant le temps t considéré, la concentration Γ en un point d'abscisse y par rapport à F n'est pas en fonction de t . Elle n'est fonction que de y .

Ceci simplifie l'intégration de l'équation :

$$\frac{\Gamma_y}{\Gamma_0 - \Gamma} = \frac{V}{k'}.$$

On obtient :

$$-\log (\Gamma_0 - \Gamma) = \frac{V}{k'} \cdot y - \log A,$$

A étant une constante.

Donc :

$$\Gamma_0 - \Gamma = A \cdot e^{-\frac{V}{k'} y}.$$

Pour $y = 0$, $\Gamma = 0$, ce qui impose $A = \Gamma_0$. Donc :

$$(15) \quad \Gamma = \Gamma_0 \left(1 - e^{-\frac{V}{k'} y} \right).$$

La courbe représentative a pour tangente à l'origine la droite de coefficient angulaire $\frac{V}{k'} \cdot \Gamma_0$. Elle rejoint asymptotiquement la droite $\Gamma = \Gamma_0$.

Si nous choisissons pour origine des abscisses le point fixe 0 du tube, il faut faire le changement de variable :

$$y = x - V \cdot t.$$

On obtient alors :

$$(16) \quad \Gamma = \Gamma_0 \left[1 - e^{-\frac{V}{k'}(x-V \cdot t)} \right].$$

Il est facile de vérifier que cette expression de Γ est bien l'une des solutions de l'équation fondamentale de Fick :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k' \cdot \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial x^2}.$$

Pour que l'équation 16 représente la marche entière du phénomène à partir de l'origine de diffusion, il faut considérer V comme une grandeur lentement variable, calculable à chaque instant grâce aux résultats expérimentaux ou théoriques de l'étude du mouvement de F .

Il est certain que la formule 16 n'est applicable qu'à partir du moment où l'état d'équilibre entre le R_e et le R_i s'est établi, c'est-à-dire lorsque le rapport $\frac{x^2}{t}$ est devenu constant.

Au début de l'expérience, la diffusion rétrograde du R_i est négligeable et cela explique, tout au moins en partie, la chute rapide de $\frac{x^2}{t}$.

Remarque.

Nous avons vu que le coefficient angulaire de la tangente à la courbe $C = f(x)$ du R_e , sur le front F , est égal à $-\frac{V}{k} C_1$. Celui de la tangente à la courbe $\Gamma = f(y)$ est $\frac{V}{k'} \Gamma_0$.

Les quantités de R_e et de R_i qui traversent le front F pendant le temps dt sont, en valeur absolue :

$$dQ_e = \frac{V}{k} \cdot C_1 \cdot k \cdot dt = V \cdot C_1 \cdot dt,$$

$$dQ_i = \frac{V}{k'} \cdot \Gamma_0 \cdot k' \cdot dt = V \cdot \Gamma_0 \cdot dt.$$

Par hypothèse, C_1 et Γ_0 se neutralisent à un infiniment petit près. Par conséquent, si C_1 et C_0 étaient exprimés en normalités, on aurait :

$$dQ_e = dQ_i.$$

Les flux des deux réactifs à travers F sont égaux, à ϵ près, ϵ étant en faveur du R_e . On vérifie l'hypothèse que nous avons formulée au paragraphe 25.

30. Correction de diffusion rétrograde du R_i .

Au point M d'abscisse y par rapport au front F, la concentration du R_i est :

$$\Gamma = \Gamma_0 \left(1 - e^{-\frac{v}{k'} y} \right).$$

L'appauvrissement en réactif interne est donc :

$$\Gamma_0 - \Gamma = \Gamma_0 \cdot e^{-\frac{v}{k'} y}.$$

L'appauvrissement total en R_i , au delà de F, appauvrissement causé par la diffusion rétrograde du réactif interne, est égal à :

$$\Gamma_0 \int_0^\infty e^{-\frac{v}{k'} y} \cdot dy = \frac{k' \cdot \Gamma_0}{V}.$$

Soit V la vitesse du front au temps t et V' sa vitesse au temps t' un peu supérieur à t .

La quantité ΔQ de réactif interne qui a disparu pendant le temps $t' - t$, à cause de la diffusion rétrograde, s'exprime par la différence :

$$\Delta Q = \frac{k' \cdot \Gamma_0}{V'} - \frac{k' \cdot \Gamma_0}{V} = k' \cdot \Gamma_0 \left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V} \right).$$

C'est la quantité ΔQ que nous avons négligée en ne tenant pas compte de la diffusion rétrograde du R_i . Nous avons alors supposé que la quantité de R_i précipitée pendant le temps $t' - t$ est :

$$Q = \Gamma_0 \cdot x' - \Gamma_0 \cdot x = \Gamma_0 (x' - x),$$

x et x' désignant les abscisses du front F aux temps t et t' . L'erreur relative commise sur Q est donc :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{k' \left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V} \right)}{x' - x}.$$

Or, sur le front de diffusion, $\frac{x^2}{t} = \alpha = \text{constante}.$

Par suite :

$$2 x \cdot dx = \alpha \cdot dt,$$

et :

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{2x} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{V} = \frac{2x}{\alpha}.$$

Portons cette valeur de $\frac{1}{V}$ dans l'expression de $\frac{\Delta Q}{Q}$:

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{2k'}{\alpha}.$$

Pour obtenir la valeur correcte $Q + \Delta Q = Q \left(1 + \frac{2k'}{\alpha}\right)$ qui a réellement précipité, il faut multiplier Γ_0 par le facteur $1 + \frac{2k'}{\alpha}$ c'est-à-dire remplacer Γ_0 par :

$$(17) \quad \Gamma'_0 = \Gamma_0 \left(1 + \frac{2k'}{\alpha}\right).$$

Comme il s'agit d'une correction, on peut prendre pour k' une valeur approchée.

C'est cette quantité Γ'_0 qui est neutralisée par la quantité correspondante C_f de R_e dans chaque cm^3 sur le front F.

Pour obtenir une valeur plus précise de la concentration du R_e , on doit remplacer C_1 par $C_f = C_1 \left(1 + \frac{2k'}{\alpha}\right)$.

Reprenons l'exemple du paragraphe 28, en adoptant pour k' la valeur approchée $0,84 \cdot 10^{-5}$ c.g.s. Nous savons que $\alpha = 9,4 \cdot 10^{-5}$. Donc :

$$C_f = 0,00393 \left(1 + \frac{1,68}{9,4}\right) = 0,00463.$$

On peut en déduire la valeur correcte de $\Psi(u)$:

$$\Psi(u) = \frac{C_0}{2(C_0 + C_f)} = \frac{0,2}{2(0,2 + 0,00463)},$$

$$\Psi(u) = 0,48868.$$

La valeur correspondante de u est :

$$u = 2,28.$$

On en déduit :

$$k = \frac{1}{2} \cdot \frac{x^2}{t} \cdot \frac{1}{u^2} = \frac{1}{2} 9,4 \frac{1}{(2,28)^2} \cdot 10^{-5}.$$

Soit :

$$k = 0,925 \cdot 10^{-5}.$$

Sans tenir compte de la diffusion rétrograde, nous avons trouvé :

$$k = 0,847 \cdot 10^{-5}.$$

La correction n'est donc pas négligeable.

Nous avons étudié une série de quatre tubes renfermant un gel de gélatine à 4 % et du sélénite de sodium comme réactif interne. Les concentrations du gel en sélénite exprimées en g/cm³ étaient respectivement 0,02; 0,01; 0,004 et 0,001.

Toutes les autres conditions étaient rigoureusement les mêmes pour les quatre tubes. En particulier, le réactif externe était une solution de nitrate d'argent dont la concentration était égale à 0,1 g/cm³.

En appliquant la méthode de calcul précédemment indiquée avec correction de diffusion rétrograde, nous avons trouvé pour valeurs de k :

$$1,1 \cdot 10^{-5}, \quad 0,94 \cdot 10^{-5}, \quad 0,92 \cdot 10^{-5} \quad \text{et} \quad 0,93 \cdot 10^{-5}.$$

Le premier tube, le plus concentré en sélénite, donne un résultat qui s'écarte un peu des autres. Cela n'est pas surprenant car le terme correctif devient prépondérant.

La concordance des résultats trouvés dans cette expérience, comme dans beaucoup d'autres, est une justification des formules employées et par suite de l'extension de l'hypothèse d'ADAIR aux cas étudiés.

31. Ainsi, au temps t , les concentrations du gel en R_e et R_i sont très convenablement représentés par les équations :

$$(18) \quad C = C_0 - 2(C_0 + C_f) \cdot \Psi(u)$$

et :

$$(19) \quad \Gamma = \Gamma_0 \left[1 - e^{-\frac{v}{k^2}(x-v \cdot t)} \right].$$

Les deux courbes représentatives $C_0 F$ et $F \Gamma_0$ sont indiquées sur la *figure 10*.

La dissymétrie des rôles des deux réactifs y est bien mise en évidence.

Le R_e est alimenté par un réservoir à niveau constant C_0 dont la position est fixe ($x = 0$). Le R_i est alimenté par un réservoir à niveau constant Γ_0 , mais dont la position est variable puisqu'il se déplace en même temps que le front F .

Plus la concentration (en valences grammes) du R_i se rapproche de celle du R_e , plus la dissymétrie tend à disparaître. Quand ces concentrations

sont très voisines, la théorie que nous avons donnée n'est plus valable. Il faudrait écrire que les flux des R_i et R_e à travers F sont égaux, pour obtenir la solution générale.

Mais les cas normaux d'obtention des anneaux de Liesegang restent dans le domaine de validité des formules 18 et 19.

2° ESSAI DE THÉORIE DU PHÉNOMÈNE DE LIESEGANG

32. Rappel des principaux résultats expérimentaux.

Pour obtenir le phénomène classique de Liesegang [25], on coule sur une plaque de verre, ou dans un tube, un gel à 4 ou 5/100 de bonne gélatine commerciale non purifiée, genre Coignet, ce gel renfermant environ 3/1 000 de son poids en bichromate de potassium. Quand le gel est pris, on dépose au centre de la plaque, ou dans la partie supérieure du tube, quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent dont la concentration est de l'ordre de 20/1 000.

Le nitrate d'argent diffuse dans la gélatine et forme d'abord un « bouchon » de précipité continu de chromate d'argent. Ce bouchon est d'autant plus important que la concentration en nitrate est plus grande.

Un louche blanc de chlorure d'argent, dû aux impuretés de la gélatine commerciale, précède le précipité de chromate.

Après 3/4 d'heure de diffusion environ, apparaissent des fragments de précipité séparés par des espaces blancs. Le phénomène se régularise peu à peu et bientôt, les anneaux ou les strates se forment en entier, nettement séparés les uns des autres.

Très souvent, à ces anneaux « principaux » se superposent d'autres anneaux beaucoup plus fins appelés anneaux secondaires, bien visibles dans les espaces clairs. Il serait plus juste de dire que les anneaux principaux se superposent aux anneaux secondaires car ceux-ci se forment les premiers sur le front de diffusion.

Les anneaux secondaires sont loin d'avoir tous la même opacité. Cette opacité varie périodiquement de telle sorte qu'à une bande d'anneaux foncés succède une bande d'anneaux beaucoup plus clairs. Les bandes foncées sont les amorces des anneaux principaux.

Sur le mouvement général du front de diffusion, se greffe un mouvement rythmique de faible amplitude qui est lié à la formation des anneaux principaux. Cette variation rythmique de la vitesse est nettement visible sur les remarquables enregistrements optiques de M^{lle} Suzanne VEIL [29].

Les anneaux principaux et les anneaux secondaires n'obéissent pas aux mêmes lois quantitatives. On a l'impression qu'ils forment deux systèmes indépendants.

On sait que la formation du précipité rythmique est influencé par les impuretés [31], [32], [33] et par la lumière.

Il s'agit donc d'un cas fort complexe, le plus complexe peut être de ceux que l'on peut rencontrer dans l'étude des précipitations périodiques.

Une première simplification consiste à utiliser de la gélatine électrodialysée, pratiquement dépourvue d'impuretés. On ne voit plus alors se former les anneaux principaux. Par leur aspect général, leur finesse, leur régularité, leur formation sur le front de diffusion, les anneaux ou les strates que l'on peut obtenir rappellent tout à fait les anneaux secondaires du cas précédent.

Ce résultat nous fait croire que les anneaux secondaires sont probablement des anneaux de chromate d'argent, alors que nous avons pensé longtemps qu'il s'agissait d'anneaux de chlorure jouant le rôle d'amorce pour le chromate d'argent.

Pour éviter les complications dues au chromate d'argent, on peut utiliser des réactifs différents, par exemple le nitrate d'argent et le sélénite de sodium.

Bien d'autres systèmes ont été obtenus par de nombreux expérimentateurs dans des gels variés, tels que l'agar-agar, la gélose, la silice.

Dans tous les cas, la concentration du gel en réactif interne doit être faible (de l'ordre du millième) et elle ne peut varier qu'entre des limites assez étroites. Par contre, celle de la solution du réactif externe doit être beaucoup plus élevée et elle peut varier entre de larges limites, sans que le phénomène rythmique soit sensiblement modifié. Une élévation de concentration du R_e n'a guère pour effet que d'augmenter l'importance du « bouchon » de précipité. Ces observations prouvent que le R_i joue un rôle particulièrement important.

Les anneaux ou les strates ont un aspect qui varie beaucoup selon les systèmes, à tel point qu'il est normal de se demander s'ils ont tous la même cause fondamentale.

Lois quantitatives.

Les lois quantitatives du phénomène de Liesegang peuvent se diviser en deux catégories : celles relatives aux temps de formation des strates de précipité et celles qui relient les abscisses des strates successives.

a) Lois des temps.

Dans les tubes, la progression des strates suit la loi de Morce et Pierce [26] :

Le carré de l'abscisse d'un disque de précipité est proportionnel au temps nécessaire à l'apparition du disque.

$$(20) \quad x^2 = A \cdot t.$$

C'est la loi qui se vérifie avec le plus de généralité. Par exemple, elle est valable aussi bien pour les strates secondaires que pour les strates primaires, dans le système classique de Liesegang.

Avec les plaques, la loi de Jablczynski [28] semble se vérifier correctement dans la majorité des cas. Cette loi s'exprime par la formule :

$$(21) \quad \frac{r_{n+1}^3 - r_n^3}{t_{n+1} - t_n} = A',$$

r_n et r_{n+1} désignant les rayons d'ordre n et $n + 1$ qui se forment aux temps t_n et t_{n+1} . A' est une constante pour une plaque donnée.

b) *Lois des abscisses.*

L'intervalle entre deux strates successives augmente avec la distance au centre de diffusion.

Des lois empiriques, valables dans certains cas mais pas dans tous, relient les abscisses des strates consécutives.

Ainsi, les strates primaires du phénomène classique de Liesegang obéissent aux lois suivantes;

Dans un tube, les distances entre deux strates consécutives, croissent en progression géométrique :

$$(22) \quad \frac{x_{n+1} - x_n}{x_n - x_{n-1}} = B,$$

x_n est l'abscisse de la strate d'ordre n . B est une constante pour le tube considéré.

Sur une plaque, les surfaces limitées par deux anneaux consécutifs croissent en progression géométrique.

Cette loi peut se traduire par la relation :

$$(23) \quad \frac{r_{n+1}^2 - r_n^2}{r_n^2 - r_{n-1}^2} = B'.$$

Elle a été vérifiée avec une bonne précision par de nombreux expérimentateurs, en particulier par JABL CZINSKI [29].

Ces lois empiriques se vérifient correctement pour plusieurs systèmes dont les strates de précipité sont étroites par rapport aux espaces clairs qui les séparent.

Par contre, elles ne se vérifient pas du tout, quand la largeur des strates du précipité est égale ou supérieure à la largeur des espaces clairs. C'est le cas des anneaux secondaires de chromate d'argent ou des anneaux de sélénite d'argent. Parfois, l'accroissement de la distance entre deux strates consécutives est presque nul. Il semble même que la largeur de la strate et la largeur de l'espace clair sont deux grandeurs presque indépendantes, la largeur de l'espace clair paraissant être un facteur essentiel, caractéristique du phénomène.

33. Théorie qualificative du phénomène de Liesegang.

Nous avons déjà dit que, pendant la formation des anneaux, un mouvement rythmique de faible amplitude se greffe sur le mouvement général du front de diffusion. Ce mouvement général n'est pratiquement pas altéré par la précipitation périodique. Il obéit toujours à la loi $\frac{x^2}{t} = \text{constante}$.

Il s'agit de savoir si la variation périodique de vitesse du front F, mise en évidence sur les enregistrements optiques et facilement observable au cathétomètre, est la cause ou la conséquence de la précipitation rythmique.

En effet, une variation rythmique de la vitesse de diffusion sur le front F permettrait d'expliquer la stratification du précipité. Inversement, la formation d'un précipité périodique entraîne des variations rythmiques de la vitesse de F.

Examinons d'abord la première hypothèse en négligeant, pour l'instant, la dispersion protégée. Nous sommes placé dans le cas du deuxième problème étudié au paragraphe 28. Une sorte d'équilibre dynamique s'établit entre le R_e et le R_i (fig. 10). Pour le mathématicien, il est intéressant d'imaginer qu'une rupture d'équilibre se produit entre les deux réactifs, sur le front F. Peut-il en résulter, pour F, un mouvement oscillatoire de faible amplitude se superposant au mouvement général moyen ? Il semble bien que non. Le système étudié ne possède aucune inertie et les mouvements périodiques, obéissant à la loi de Fick, s'amortissent extrêmement vite. Le mouvement oscillatoire ne pourrait guère se poursuivre de lui-même au delà d'un quart de période.

Ce mouvement devrait donc être entretenu. Nous avons bien imaginé plusieurs causes possibles d'entretien, mais aucune ne nous a donné entière satisfaction. C'est pourquoi, sans abandonner définitivement cette façon séduisante d'aborder l'étude théorique du phénomène de Liesegang, nous avons utilisé la deuxième hypothèse.

34. L'étude de la dispersion protégée, l'examen attentif du phénomène de Liesegang et la révélation des plaques montrent, qu'au dessous du seuil, les corps dissous ou protégés sont partiellement ou totalement ionisés.

Au-dessus du seuil, une grande partie ou la totalité du corps insoluble est précipitée.

Pour simplifier les raisonnements admettons, qu'au dessous du seuil, les corps en présence sont totalement ionisés et, qu'au dessus du seuil, le corps insoluble est complètement précipité. Il en découle :

1° Que les résultats trouvés dans l'étude du deuxième problème sont applicables au mouvement *moyen* du front F;

2° Qu'au-dessous du seuil, au voisinage immédiat de F, la diffusion du R_e n'est pratiquement pas perturbée par la présence du R_i ou par la réaction chimique. En outre, il n'y a pas de diffusion rétrograde du R_i , puisque les ions de ce réactif ne disparaissent pas.

Ce sont là des conditions limites. Mais le raisonnement qu'elles permettent s'étend aisément au cas où elles ne sont pas entièrement réalisées.

Quand le R_i a effectué une diffusion rétrograde assez importante, c'est-à-dire à la limite du bouchon de précipité, un véritable équilibre mobile peut s'établir entre les deux réactifs (*fig. 10*). L'appauvrissement du R_i au voisinage de F devenant très grand, la concentration du corps insoluble I formé tombe au-dessous de la concentration C_s caractéristique du seuil. I cesse de précipiter car il est entièrement protégé. Il se forme un premier espace clair. Pendant la formation de cet espace clair, la présence de l'un des réactifs n'agit pas sur

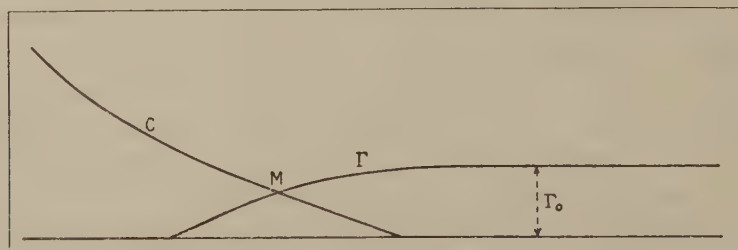


Fig. 12

la diffusion de l'autre. Les courbes C et Γ des concentrations du R_e et du R_i s'interpénètrent, comme il est indiqué sur la *figure 12* où l'on suppose que les concentrations sont égales aux normalités. Le front de diffusion cesse momentanément d'exister. Cette disparition totale du front, pendant le temps qui sépare la formation de deux strates consécutives, est facile à observer avec beaucoup de systèmes dont le gel est suffisamment purifié, par exemple avec le système gélatine électrodialysée-sélénite d'argent.

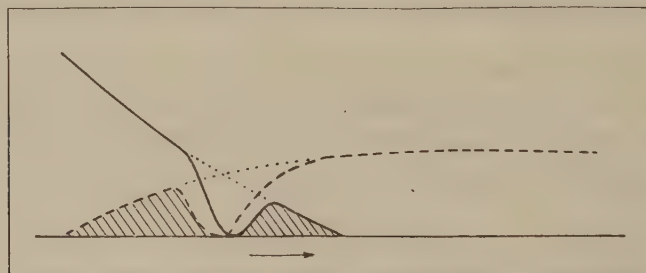


Fig. 13

A mesure que la diffusion s'effectue, le point M d'intersection des deux courbes s'élève. Si la concentration du R_i dans le gel est supérieure à celle qui correspond au seuil normal de précipitation, il arrive un moment où le point M atteint ce seuil normal pour lequel les normalités des deux réactifs sont égales. Le corps I précipite et les concentrations du R_e et du R_i tombent brusquement à zéro.

Juste après cette précipitation, les courbes C et Γ , effondrées au point M, ont l'aspect donné par la *figure 13*. La courbe C est dessinée en traits pleins,

la courbe Γ en tirets. Des pointillés indiquent les portions, affectées par la précipitation, des courbes anciennes.

La grande pente des courbes aux bords de l'effondrement permet de prévoir que les deux réactifs vont diffuser, de part et d'autre de la coupure, pour venir renforcer et élargir la strate en formation.

Les aires hachurées représentent les quantités de réactifs qui ont dépassé la zone de précipitation et qui effectuent vers cette zone, une diffusion rétrograde. Ce n'est pas la totalité de ces quantités qui est affectée par une telle diffusion inverse, mais la majeure partie, car les pentes des courbes (gradients de concentration) sont plus grandes vers la partie effondrée.

L'épaississement progressif des anneaux s'observe facilement. En outre, la méthode du révélateur nous a souvent indiqué la présence de R_e au delà du dernier anneau en formation et la présence de R_i en decà, résultat qui paraît assez anormal, *a priori*.

Pendant cette période, la progression du R_e est momentanément ralentie ou même arrêtée. Mais il ne faut pas perdre de vue que la variation de vitesse qui en résulte ne se fait sentir qu'à une distance très faible du front F.

On peut admettre que, pendant cette phase du phénomène rythmique, les flux des deux réactifs sont très sensiblement égaux à travers le front immobilisé.

Mais ensuite, la dissymétrie dans l'alimentation en R_e et R_i joue un rôle important. Le R_e , comme nous l'avons déjà dit, provient d'une réserve à niveau constant dont la position est fixe. Le R_i provient d'une réserve dont le niveau, beaucoup plus bas que le précédent, s'effondre à mesure que le front F avance, comme s'écroule un tas de sable fin dont on mine la base.

Il en résulte obligatoirement une forte différence de pente, entre les courbes C et Γ , sur le front de diffusion. En effet, tandis que ce front est régulièrement alimenté en R_e , il est pauvre en R_i dont le flux a été supérieur au flux moyen pendant toute la durée de la précipitation. Le R_e avance donc, d'abord lentement, puis de plus en plus vite, dans une zone très appauvrie en R_i . La précipitation cesse et les courbes C et Γ tendent à reprendre leurs formes primitives. Il y a formation d'un nouvel espace clair, interpénétration des courbes de concentrations, etc.

Certes, nous ne prétendons pas que toutes les précipitations périodiques obéissent strictement à ce processus, car nous avons fait des hypothèses simplificatrices. Mais nous croyons avoir décrit un mécanisme idéal dont les mécanismes réels se rapprochent plus ou moins. Nous appellerons anneaux normaux, ceux qui nous paraissent se former d'une façon très voisine de celle que nous venons d'indiquer. Ces anneaux se forment sur le front de diffusion et, au moment de la précipitation, les flux des deux réactifs sont sensiblement égaux. Il n'y a pas, à ce moment, un excès net de R_i ou de R_e . Par conséquent, les conditions sont à peu près les mêmes que dans la méthode des mélanges, et le phénomène rythmique ne peut se produire que si la concentration Γ_0 du gel, en réactif interne, est supérieure à la concentration Γ_s qui correspond au

seuil normal. A ce type, appartiennent vraisemblablement les anneaux au sélénite d'argent et peut être les anneaux secondaires de chromate d'argent.

Mais on peut imaginer que la précipitation se produit en présence d'un excès du R_e , dans un gel dont la concentration Γ_0 en R_i est inférieure à Γ_s . Nous avons vu en effet, dans le paragraphe 10, qu'un excès de l'un des réactifs abaisse généralement le seuil de précipitation. Au seuil normal, se substitue un seuil secondaire qui joue à peu près le même rôle que lui dans la formation des strates. Dans ce cas, les anneaux peuvent se former franchement en arrière du front de diffusion.

A cette dernière classe d'anneaux, appartiennent probablement les précipitations rythmiques de carbonate d'argent obtenues par diffusion de nitrate d'argent dans un gel de gélatine imprégné de carbonate de sodium. Dans ce système, quand la gélatine n'est pas parfaitement purifiée, on peut observer la progression du R_e bien en avant du dernier anneau en formation. Nous avons

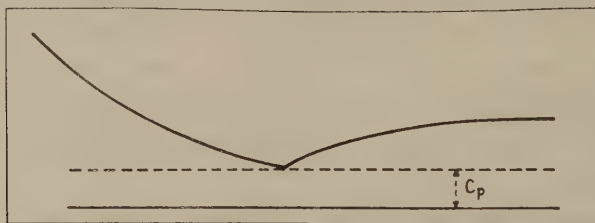


Fig. 14

tendance à ranger les anneaux principaux du système classique de Liesegang dans la même classe. Mais il est visible que, s'ils apparaissent assez loin derrière le front de diffusion du R_e , ils sont déjà amorcés sur F.

Quoi qu'il en soit, lorsque la précipitation se produit en présence d'un excès de R_e , c'est la concentration en R_e , correspondant au seuil secondaire, qui commande la progression du front de précipitation. Il y a tout lieu de penser que cette concentration reste constante. C'est une des choses à retenir.

35. Supprimons plusieurs conditions restrictives du paragraphe précédent.

Il est bien probable, qu'au-dessous du seuil, le corps protégé I n'est pas complètement ionisé et que, par conséquent, la présence de l'un des réactifs modifie quelque peu la diffusion de l'autre. Les courbes des concentrations en sont affectées dans la zone de leur interprétation, mais ce résultat ne modifie pas nos raisonnements.

Supposons maintenant que la précipitation ne soit pas complète dans les strates. Une partie de I reste à l'état protégé ou en solution. Soit C_p la concentration de la partie non précitée de I. Il suffit de décaler de C_p , l'origine des concentrations, pour obtenir une disposition des courbes C et Γ analogue à celle des cas précédents (fig. 14).

Malgré cet élargissement de nos hypothèses, il est évident que nous négligeons bien des facteurs : influence d'un quatrième corps formé dans la

réaction chimique, influence des variations du p_H au cours de la diffusion, influence des impuretés du gel quand celui-ci n'est pas suffisamment purifié.

Or, l'étude de la dispersion protégée nous a montré que les variations du p_H ou la présence d'un électrolyte peuvent parfois agir fortement sur la hauteur du seuil de précipitation.

Ainsi, le seuil de précipitation du chromate d'argent, dans la gélatine, baisse brutalement dès que l'on se déplace vers les p_H basiques. Par ailleurs, on sait que les anneaux principaux de chromate d'argent ne se forment plus dans la gélatine bien purifiée [31], [32]. Peut être y a-t-il une relation de cause à effet. La gélatine commerciale, obtenue par traitement à la chaux, a une réaction basique. Au voisinage du front de diffusion, il existe certainement des variations importantes du p_H . Ces variations peuvent servir d'amorce au système d'anneaux principaux qui se superpose au système fin. On s'expliquerait ainsi l'existence de cette double rythmicité que nous n'avons jamais observée en dehors du phénomène classique de Liesegang.

En résumé, si la dispersion protégée et les lois de la diffusion permettent d'expliquer beaucoup de résultats expérimentaux, nous ne pensons pas que tous les précipités rythmiques et, *a fortiori*, tous les précipités discontinus se forment selon un mécanisme unique. Il faut se garder de généraliser trop vite dans un domaine où les cas particuliers abondent.

Prenons un exemple franchement aberrant. Le ferrocyanure de cuivre est protégé par la gélatine. Mais, si l'on fait diffuser du sulfate de cuivre (solution normale) dans un gel à 4/100 de gélatine Coignet électrodialysée dont la normalité en ferrocyanure de potassium est de l'ordre de 1/3, le phénomène discontinu que l'on observe n'est évidemment pas dû à la dispersion protégée. Il se forme à la surface de séparation de la solution et du gel une fine membrane semi-perméable. Puis, l'eau du gel traverse peut à peu la membrane pour venir diluer le sulfate de cuivre. Cette membrane, qui est plastique, s'incurve en comprimant le gel sous l'influence de la pression osmotique. Au bout de plusieurs heures, elle finit par se rompre. SO_4Cu diffuse à travers les déchirures et va former un peu plus loin une seconde membrane qui se comporte comme la première. Les membranes successives sont nettes, très fines, fort irrégulières.

Il est tentant de généraliser, bien que la discontinuité ainsi observée diffère essentiellement de celle des autres systèmes. Plusieurs auteurs, notant les modifications de vitesse sur le front de diffusion, supposent que, dans tous les cas, il y a formation de membranes semi-perméables [4]. Nous avons vu que le ralentissement, au moment de la formation d'une strate, s'interprète aisément dans notre théorie. Tout au plus est-il raisonnable d'admettre qu'au moment précis de la précipitation la finesse des grains leur confère un pouvoir adsorbant énergétique qui contribue au ralentissement de la diffusion. Mais il s'agit d'une cause secondaire et non déterminante de la formation des anneaux dans un gel.

Le mécanisme général que nous proposons n'interdit pas de croire à l'existence de précipitation rythmique dans lesquelles le seuil de protection est

remplacé par un seuil de solubilité ou même de sursaturation. Un simple retard à la précipitation peut être cause de discontinuités.

Ainsi peuvent s'expliquer la formation de strates fines en l'absence de gel, par exemple dans les tubes capillaires, le papier buvard ou entre deux plaques de verre très rapprochées.

36. Théorie quantitative du phénomène de Liesegang.

1^o Lois des temps.

Quelles que soient les variations du mécanisme de formation des strates, nous avons admis que celles-ci apparaissent, *soit sur le front de diffusion, soit lorsqu'une concentration constante en R_e s'est établie aux points considérés.*

En outre, nous avons constaté expérimentalement que les perturbations périodiques, correspondant à l'apparition des strates, n'influent pas sur le mouvement général moyen du R_e .

Dans ces conditions, l'abscisse x d'une strate dans un tube est forcément liée au temps t nécessaire à son apparition par la relation :

$$x^2 = A \cdot t.$$

qui traduit l'une des lois fondamentales de la diffusion (paragraphe 23).

S'il s'agit d'anneaux circulaires obtenus dans une lame de gel la diffusion s'effectue, à partir d'un centre sensiblement ponctuel, suivant deux dimensions.

La formule 14, du paragraphe 28, montre que la vitesse $\frac{dx}{dt}$ du front F est proportionnelle au gradient de concentration, quand la diffusion s'effectue suivant une seule dimension.

Mais, si la diffusion s'effectue suivant deux dimensions (cas des plaques), il faut tenir compte du fait que le R_e se répartit sur des portions de cylindres concentriques de rayons r croissants, et dont la hauteur constante est égale à l'épaisseur de la lame de gel. Chacun de ces cylindres a pour surface $2 \pi \cdot r \cdot h$. C'est pourquoi JABLIZINSKI [28] a posé que la vitesse de F est inversement proportionnelle à $2 \pi \cdot r \cdot h$, c'est-à-dire à r . On obtient ainsi l'équation :

$$\frac{dr}{dt} = - \alpha \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r}.$$

Nous ne reprendrons pas les calculs que JABLIZINSKI effectue à partir de cette équation et qui le conduit à la loi :

$$\frac{r_{n+1}^3 - r_n^3}{t_{n+1} - t_n} = A'.$$

Ce que nous voulions montrer c'est que, pour faire ses calculs, l'auteur admet implicitement que les anneaux se forment, soit sur le front F, soit à

l'arrivée d'une perturbation de concentration constante. Il ne fait pas d'hypothèses supplémentaires et il est évident que sa théorie mathématique n'a rien à voir avec un mécanisme quelconque de formation des anneaux. Les phénomènes de diffusion ne permettent pas, à eux seuls, d'interpréter les précipitations rythmiques.

2° Lois des abscisses.

Supposons d'abord que les strates de précipité se forment sur le front F et demeurent étroites par rapport aux espaces clairs. Dans ces conditions, on peut admettre qu'après la précipitation, les courbes C et Γ reprennent rapidement l'aspect et la position indiqués sur la figure 10. Ensuite, les courbes s'inter-

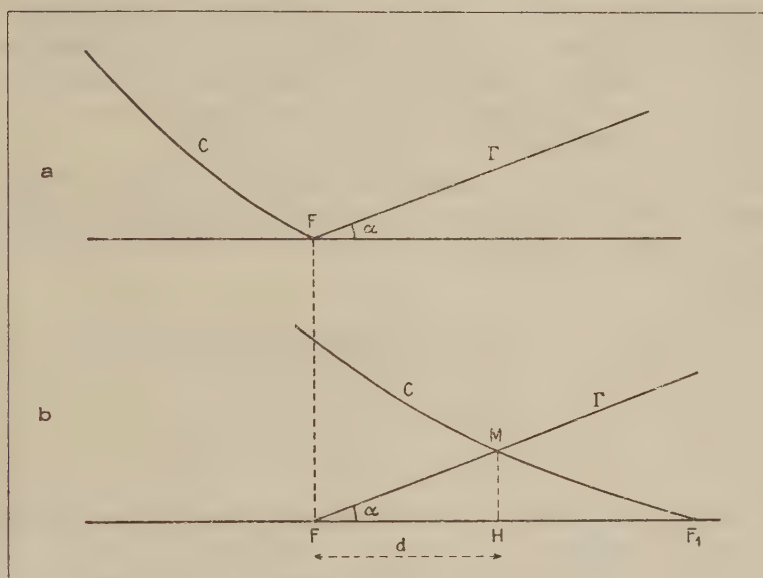


Fig. 15

pénètrent, surtout par avance du R_e . La précipitation se produit, quand le point d'intersection M des deux courbes atteint une hauteur Γ_s correspondant au seuil. Si la diffusion du R_i est négligeable pendant l'interpénétration, son front F ne bouge pratiquement pas, et la distance $d = FH$ mesure la distance entre deux strates consécutives (fig. 15).

Nous avons vu que la courbe Γ est très sensiblement linéaire au voisinage de F. On peut la confondre dans la portion FM avec sa tangente en F de coefficient angulaire $\frac{V}{k} \Gamma_0$, V désignant la vitesse moyenne de F, k' le coefficient de diffusion du R_i et Γ_0 la concentration du gel en R_i . Par conséquent :

$$d = \frac{\Gamma_s}{\tan \alpha} = k' \cdot \frac{\Gamma_s}{\Gamma_0} \cdot \frac{1}{V}.$$

Si la diffusion du R_i n'est pas négligeable, la distance d reste proportionnelle à k' , à $\frac{\Gamma_s}{\Gamma_0}$ et inversement proportionnelle à V , dans un tube donné. Le coefficient de proportionnalité α est inférieur à l'unité :

$$d = \alpha \cdot k' \cdot \frac{\Gamma_s}{\Gamma_0} \cdot \frac{1}{V}.$$

Cette formule a été partiellement vérifiée par l'expérience. M. TABOURY a montré que d diminue en même temps que Γ_s . Pour faire varier le seuil il forme dans le gel, avant toute diffusion, une petite quantité du corps I qui se trouve ainsi entièrement protégé et diminue d'autant le domaine de protection ultérieure. Les concentrations en R_i et R_e demeurant les mêmes, on constate que la réduction progressive de l'intervalle de protection entraîne le resserrement des espaces clairs qui finissent par disparaître complètement. Le précipité devient alors continu. Il est à remarquer que la rythmicité est à peine affectée, quand les espaces clairs se rétrécissent, car les strates de précipité s'élargissent. Il est donc probable que le corps I, préalablement protégé, contribue à renforcer le précipité.

Par ailleurs, nous avons souvent vérifié que le produit $V \cdot d$ est sensiblement constant pour un tube donné. La vérification est très bonne dans le cas du système principal de Liesegang.

Si l'on pose :

$$\alpha \cdot k' \cdot \frac{\Gamma_s}{\Gamma_0} = \beta,$$

on obtient :

$$(24) \quad d = \frac{V}{\beta}.$$

Or, l'abscisse du front de diffusion est donnée dans un tube par la relation $x^2 = A \cdot t$. Donc :

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{A}{2x}.$$

Portons cette valeur dans l'équation 24. On obtient :

$$d = \frac{2\beta}{A} x.$$

En un point d'abscisse x' on aurait :

$$d' = \frac{2\beta}{A} x'.$$

D'où :

$$\frac{d'}{d} = \frac{x'}{x}.$$

L'intervalle d , entre deux strates consécutives, est proportionnel à l'abscisse moyenne de ces strates.

L'expérience montre qu'une relation de la forme :

$$\frac{d'}{d} = \frac{x' - a}{x - a},$$

dans laquelle a est une constante toujours faible, se vérifie généralement mieux. Cela tient aux perturbations du début de la diffusion et à l'imprécision sur l'origine même de cette diffusion. $x - a$ représente une abscisse corrigée.

Supposons que x' soit l'abscisse de la strate d'ordre n , x étant l'abscisse de la strate d'ordre $n - 1$ ($x' = x_n$ et $x = x_{n-1}$). Dans ces conditions, $d' = x_{n+1} - x_n$ et $d = x_n - x_{n-1}$, l'équation devient :

$$\frac{x_{n+1} - x_n}{x_n - x_{n-1}} = \frac{x_n - a}{x_{n-1} - a}.$$

Ou, en faisant la somme des numérateurs et des dénominateurs :

$$\frac{x_{n+1} - x_n}{x_n - x_{n-1}} = \frac{x_n - a}{x_{n-1} - a} = \frac{x_{n+1} - a}{x_n - a} = B,$$

B étant une constante pour un système donné. On retrouve ainsi la loi des abscisses relative aux tubes.

TABLEAU X

Calculs effectués d'après des résultats de JABLONZYNSKI [28]

NUMÉRO DE L'ANNEAU	r mm	$d = r_{n+1} - r_n$	$t_{n+1} - t_n$ sec	$v. d = \frac{d}{t_{n+1} - t_n}$
1	6,868	9,7	60,5	1,55
2	6,965	10,7	63,5	1,80
3	7,072	10,9	68,5	1,74
4	7,181	11,8	74,5	1,87
5	7,299	12,6	82,5	1,92
6	7,425	13,1	91,5	1,88
7	7,556	13,3	97	1,82
8	7,689	14,3	108,5	1,88
9	7,832	15,2	119,5	1,93
10	7,984	15,5	128,5	1,86
11	8,139	16,2	140,5	1,86
12	8,301	17,6	150	2,06
13	8,477	17,9	162,5	2,02
14	8,656	18,5	177,5	1,92
15	8,841	19,6	189,5	2,03
16	9,037	20,1	204,5	2,02
17	9,238	21,3	224	2,02
18	9,451			

S'il s'agit d'anneaux circulaires, on peut se demander si le produit $V \cdot d$ est encore constant. D'après les résultats expérimentaux, ce produit a tendance à augmenter légèrement avec le numéro des anneaux. Le tableau X, dont les données sont empruntées aux travaux de JABLZYNSKI, fournit les valeurs de $V \cdot d$ pour des anneaux principaux du système de Liesegang. La vitesse V est calculée en faisant le quotient de l'intervalle d des anneaux n et $n + 1$ par le temps $t_{n+1} - t_n$ qui sépare leurs apparitions successives. Donc :

$$V \cdot d = \frac{d^2}{t_{n+1} - t_n}.$$

La constance du produit $V \cdot d$ est remarquable dans la zone moyenne des anneaux, celle où le phénomène est très régulier. Il est très possible que l'augmentation de $V \cdot d$, pour les anneaux plus éloignés, provienne de l'appauvrissement de la goutte centrale en réactif interne, c'est-à-dire de la diminution de C_0 . Pour vérifier l'hypothèse, il faudrait entretenir la goutte centrale de façon que C_0 reste pratiquement invariable. Nous n'avons pas eu le temps nécessaire à cette vérification.

De toutes façons, il semble bien que la loi $V \cdot d = \text{constante}$ soit plus générale que les lois relatives aux abscisses. Elle a l'avantage de relier le phénomène rythmique (intervalle d) au phénomène ordinaire de diffusion (vitesse moyenne V du front F).

3° CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

37. L'étude du deuxième problème de diffusion faite aux paragraphes 25, 26, 27, est intéressante en dehors de son application aux anneaux de Liesegang. Cette diffusion en sens inverse, de deux réactifs qui disparaissent sur leur front commun en quantités équivalentes, pose un problème mathématique nouveau qui mérite d'être encore approfondi.

Par ailleurs, nous avons indiqué, dans les chapitres précédents, une méthode permettant de calculer le coefficient de diffusion du réactif externe, avec les corrections qui permettent de tenir compte de la diffusion rétrograde du réactif interne. La concordance des résultats trouvés dans des cas variés où la concentration en R_i est loin d'être négligeable, est très encourageante. Toutefois, nous trouvons une valeur systématiquement un peu faible pour le coefficient k de diffusion, car nous faisons le calcul en admettant que la concentration du R_e est nulle sur le front F . Or il ne peut en être ainsi dans les cas réels car le précipité est toujours un peu soluble et plus ou moins protégé. En outre, il existe très souvent un certain retard à la précipitation. L'abscisse x , mesurée du front F , est donc toujours inférieure à l'abscisse théorique x' .

L'erreur est $\Delta x = x' - x$. Comme le coefficient de diffusion est donné par la formule :

$$k = \frac{1}{2} \cdot \frac{x^2}{v} \cdot \frac{1}{u^2},$$

nous commettons, en le calculant, l'erreur relative :

$$\frac{\Delta k}{k} = 2 \frac{\Delta x}{x}.$$

Si notre but était le calcul aussi exact que possible des coefficients de diffusion, nous pourrions faire une correction de solubilité ou, plutôt, nous modifierions une méthode de calcul très sensible aux erreurs de mesure et qui nécessite trop de corrections.

Mais, tel n'est pas notre but. Nous avons d'abord recherché une représentation convenable des courbes de concentration du R_i et du R_e . Ensuite, nous avons essayé d'étudier les perturbations rythmiques se produisant sur le front de diffusion, dans une zone étroite.

Le calcul de k nous a permis de faire un contrôle permanent des mesures et de voir si les résultats trouvés étaient homogènes. L'écart Δk entre le coefficient réel et celui que nous avons trouvé est intéressant. Il nous donne l'ordre de grandeur de Δx , c'est-à-dire de la largeur de la zone dans laquelle se produisent les phénomènes perturbateurs :

$$\Delta x = \frac{x \cdot \Delta k}{2 \cdot k}.$$

Ainsi, à la suite d'une série de mesures, ADAIR [22], [23] trouve une valeur $k = 0,98 \cdot 10^{-5}$ pour le chlorure de sodium diffusant dans un gel de gélatine imprégné de nitrate d'argent. En utilisant ses données nous trouvons $0,88 \cdot 10^{-5}$. Prenons pour x la valeur moyenne 2,5 cm de ses expériences. On en déduit que :

$$\Delta x = \frac{2,5 \times 0,1}{2 \times 0,98} = 0,13 \text{ cm.}$$

La zone de perturbation a une largeur d'environ 1,3 mm.

4° APPLICATIONS A LA BIOLOGIE

38. A côté des renseignements qu'elle peut fournir sur la structure des albuminoïdes, l'étude de la dispersion protégée doit contribuer à l'interprétation de certains phénomènes biologiques.

Nous n'avons pas encore sérieusement expérimenté à ce sujet. Par conséquent les suggestions suivantes ont une valeur purement hypothétique.

Les plasmas sanguin et lymphatique renferment environ 7/100 d'albuminoïdes et le protoplasma des cellules est formé essentiellement par des gels ou des sols colloïdaux. Par conséquent, les corps insolubles, obtenus dans ces milieux par réaction chimique de substances dissoutes, se trouvent au moment

précis de leur formation, en présence d'une masse importante de colloïdes stables. La dispersion protégée doit se produire dans beaucoup de cas. Il en résulte un certain nombre de conséquences.

39. Des médecins qui pratiquent journellement la granulothérapie croient, à tort ou à raison, que les réactions de l'organisme contre une injection de grains colloïdaux dépendent, non seulement de la grosseur des granules, mais aussi de leur forme. A. LUMIÈRE [43] a fait, à ce sujet, un certain nombre d'expériences. Selon lui, les grains irréguliers, à angles aigus et arête vives, tels que des cristaux bien formés, provoquent des chocs brutaux, tandis que les granules arrondis, dépourvus d'angles agressifs, ne provoquent pas de réactions sensibles lorsqu'ils sont introduits dans le torrent circulatoire. Si les conclusions de A. LUMIÈRE sont exactes, la présence des albuminoïdes dans le sang assure la protection de l'organisme de plusieurs manières :

1° Quand la concentration du corps insoluble I formé est inférieure à celle qui correspond au seuil de précipitation, I demeure à l'état de dispersion protégée. Ce cas doit être de beaucoup le plus fréquent car les concentrations des réactifs en présence sont généralement faibles, tandis que celle des albuminoïdes est toujours notable. Il ne peut y avoir, dans ces conditions, ni formation, ni accumulation, ni grossissement de granules insolubles.

2° Si la concentration de I dépasse localement celle qui correspond au seuil, le précipité se forme souvent au ralenti, ce qui doit diminuer l'effet de choc. Un tel ralentissement se manifeste dans l'action protectrice de la gélatine vis-à-vis des carbonates de plomb, dans celle des albumines vis-à-vis du carbonate de calcium, etc.

En outre, les grains formés au-dessus du seuil présentent presque toujours l'aspect de globoides translucides dépourvus d'aspérités (paragraphe 7). Ils ont tous à peu près la même grosseur.

Si les conclusions de A. LUMIÈRE se trouvent sérieusement vérifiées, il est certain que l'on devra en tenir compte dans la granulothérapie. Par exemple, on formera toujours les grains colloïdaux par réaction chimique, en présence de colloïdes stables, quitte à éliminer ensuite le corps soluble obtenu en même temps que I, par dialyse ou électrodialyse ménagée.

40. Il est certain que les corps à l'état de dispersion protégée sont aisément transportés dans toutes les parties de l'organisme par le courant circulatoire. Comme ils sont faiblement liés aux albuminoïdes (paragraphe 19) ils se libèrent facilement. On conçoit alors qu'ils précipitent de préférence dans les milieux de l'organisme où ils sont moins protégés. Le transport et la concentration des corps insolubles peuvent s'expliquer, tout au moins partiellement, de cette manière.

Ainsi, le carbonate de calcium est protégé par l'albumine de l'œuf ou l'albumine du sérum sanguin. Chose curieuse il n'est protégé que d'une façon négligeable par la gélatine extraite, comme on le sait, de l'osséine ou de la peau. Cette faiblesse du pouvoir protecteur de l'osséine vis-à-vis du carbonate

de calcium est peut être l'une des raisons pour lesquelles ce corps s'accumule dans le tissu osseux. On comprend aussi pourquoi le carbonate de calcium des os ne se présente pas sous un aspect cristallin, malgré l'extrême lenteur de sa sécrétion.

D'une façon générale, nous croyons que la formation « *in vivo* » de tous les corps insolubles mérite d'être examinée, en tenant compte de la dispersion protégée et de ses variations avec différents facteurs; par exemple, l'élaboration d'une coquille d'œuf, celle d'un calcul biliaire.

41. Parmi les méthodes de coloration utilisées pour l'examen au microscope des coupes de tissus nerveux, l'une des plus importantes est la méthode de Golgi. Elle consiste à faire macérer une coupe assez épaisse de tissu étudié, d'abord dans une solution étendue de bichromate de potassium auquel on ajoute un peu d'acide osmique, puis dans une solution étendue de nitrate d'argent. Il se forme un précipité brun de chromate d'argent qui noircit à la lumière.

Or, le précipité ne se forme que dans certaines cellules, à l'exclusion des cellules voisines qui semblent cependant identiques. Il les rend visibles jusque dans leurs moindres prolongements. Dans une de ces cellules privilégiées, le précipité est loin d'être uniforme. Le noyau reste clair et dans le protoplasma on observe un réseau foncé appelé réseau de Golgi.

Cette coloration sélective n'a jamais été convenablement expliquée.

Il est possible que la dispersion protégée permette d'interpréter en partie ces faits. Le chromate d'argent doit précipiter de préférence dans les milieux cellulaires où il est peu ou pas protégé. Le chromate d'argent protégé, qui est d'ailleurs en partie ionisé, va grossir le précipité, de sorte que les espaces où la protection est élevée deviennent très clairs. Nous avons vu qu'un tel phénomène s'observe avec les anneaux de Liesegang.

CONCLUSION

Malgré le nombre important de nos expériences, nous avons l'impression que la dispersion protégée et les phénomènes annexes demandent encore de longues heures de travail.

La chimie des albuminoïdes est extraordinairement complexe. Mais elle est aussi très attirante car elle nous donne quelques précieuses indications sur les phénomènes de la vie. Le pouvoir protecteur des colloïdes stables montre que les protéines s'unissent, d'une façon plus ou moins solide, avec presque tous les précipités minéraux. Il est naturel de penser que cette union ne constitue pas un privilège pour les corps insolubles. Déjà, des chimistes ont montré que les albuminoïdes se lient chimiquement avec les acides, les bases, des sels tels que le chlorure de sodium, etc. Il est vraisemblable que de telles liaisons sont extrêmement nombreuses mais souvent difficiles à étudier et même à mettre en évidence.

Ainsi, toute une chimie orientée vers la biologie se trouve ouverte aux chercheurs.

En dehors de ses applications biologiques, la dispersion protégée est susceptible d'importantes applications photographiques. Elle permettra peut être de faire l'analyse immédiate des gélatines. Elle devrait transformer les méthodes empiriques de préparation des émulsions en méthodes beaucoup plus rationnelles.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux sur les colloïdes

- [1] J. LOEB. — *La théorie des phénomènes colloïdaux*. Félix Alcan, 1925.
- [2] ZSYGMONDY. — *Traité de chimie colloïdale*. Dunod, 1926.
- [3] J. DUCLAUX. — *Les colloïdes*. Gauthier-Villars, 1929.
- [4] P. BARY. — *Où en est la chimie colloïdale?* Gauthier-Villars, 1927.
- [5] A. BOUTARIC. — *Les colloïdes et l'état colloïdal*. Félix Alcan, 1931, p. 128.
- [6] R. DUBRISAY. — *Phénomènes colloïdaux*. Armand Colin, 1936.
- [7] R. AUDUBERT. — *L'électrochimie des colloïdes*. Centre de documentation universitaire, 1944.

Chimie biologique - Etude des protéines

- [8] J. LOEB. — *Les protéines*. Félix Alcan, 1924.
- [9] J. DUCLAUX. — *Introduction à l'étude des protéines, traité de chimie-physique*, t. V, Hermann et Cie, 1936.
- [10] H. CARDOT. — *Leçons sur le métabolisme*, t. I., Centre de documentation universitaire, 1939-1940.
- [11] E. AUBEL. — *La composition chimique des organismes*. Centre de documentation universitaire, 1944.
- [12] M. JAVILLIER. — *La chimie des êtres vivants*. Presses universitaires, 1944.

Travaux spéciaux sur la gélatine

- [13] CHARRIOU et S. VALETTE. — *Recherches sur la gélatine photographique*. Publ. sc. du Ministère de l'Air, n° 124, Gauthier-Villars.
- [14] H. J. DAKIN. — *Jour. Biol. Chim.*, 1920, t. 44, p. 449.
- [15] L. MEUNIER. — *La gélatine*. Centre de documentation chimique.
- [16] J. J. TRILLAT. — *C. R.*, 1930, t. 190, p. 265.
- [17] A. ROUSSELOT. — *Thèse sur la gélatine*. Brodard et Taupin, 1945.

Diffusion dans les liquides ou les gels

- [18] FICK. — *Pogg. chim.*, t. 94, 1885, p. 59.
- [19] J. STEFAN. — *Wiener Sitz*, t. 77, 1878, p. 371.
- [20] J. STEFAN. — *Wiener Sitz*, t. 79, 1879, p. 161.
- [21] Ch. FABRY. — *Propagation de la chaleur*. Armand Colin, 1942, p. 96.
- [22] ADAIR. — *Biochem. Journ.*, t. 14, 1920, p. 762.
- [23] STILES et ADAIR. — *Biochem. Journ.*, t. 15, 1921, p. 620.
- [24] J. DUCLAUX. — *Traité de chimie-physique appliquée à la Biologie*, t. II, Hermann, 1938.

Anneaux de Liesegang

- [25] LIESEGANG. — *Phot. Archiv.*, 1896, t. 21, p. 321; *Zeit. Phys. Chem.*, 1897, t. 23, p. 59.
- [26] MORSE et PIERCE. — *Zeit. Phys. Chim.*, 1903, t. 45, p. 589.

- [27] HEDGES et MYERS. — *The problem of Physico-Chemical Periodicity*. Ed. Arnold, London, 1926.
- [28] JABLONZYNSKI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 1592.
- [29] Mlle S. VEIL. — *Les périodicités de structure*. Hermann, Paris, 1934, fig. 9, planche III.
- [30] TOSHIZO ISEMURA. — *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1939, vol. 14; supplément, pp. 179-237.
- [31] GENET. — *Diplôme d'études supérieures*. Poitiers, juillet 1927.
- [32] M. F. TABOURY et SALVINIEN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 51, p. 1340.
- [33] M. F. TABOURY et ECHARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932, t. 51, p. 1377; *Bull. Soc. Chim.*, 1934, t. I, p. 1525.
- [34] M. F. TABOURY et BAUNEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1935, t. 2, p. 971.
- [35] M. F. TABOURY et TOURNAT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, t. 4, p. 1866.
- [36] M. F. TABOURY et BELLOT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, t. 4, p. 1876; *C. R.*, 1937, p. 45.
- [37] FORCET. — *Diplôme d'études supérieures*. Poitiers, janvier 1940.

Dispersion protégée

- [38] F. J. TABOURY, A. HUGON et P. SEIGNEUR. — *Etude expérimentale du rôle du pouvoir protecteur de la gélatine dans le mécanisme des précipitations périodiques*. *Sté Chim.*, 24 avril 1942.
- [39] F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON. — *Pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine vis-à-vis de la formation d'un précipité*. *Bull. Soc. Chim.*, 1944 (sept.-oct.).
- [40] F. J. TABOURY, P. SEIGNEUR et A. HUGON. — *Etude expérimentale du rôle du pouvoir protecto-inhibiteur de la gélatine dans le mécanisme des précipitations périodiques*. *Bull. Soc. Chim.*, 1944 (sept.-oct.).
- [41] M. F. TABOURY et SALVINIEN. — *Sur le caractère stochiométrique de la dispersion protégée d'un précipité minéral peu soluble*. *Bull. Soc. Chim.*, 1944 (sept.-oct.).
- [42] Mêmes auteurs. — *C. R.*, sept. 1943.

Physico-chimie médicale

- [43] A. LUMIÈRE. — *Les horizons de la médecine*. Albin Michel, Paris, 1937.

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE DES ANNEAUX DE LIESEGANG (1933-1939)

Il existe des bibliographies générales des anneaux de Liesegang, à jour jusqu'à l'année 1933. Voir, en particulier : S. VEIL: *Les Périodicités de Structure*, Hermann et Cie, 1934.

- [1] P. MIKHALEFF et SCHEMJAKIN. — *J. Chem. Gen. Russe*, 3, 1001-1004, 1933.
- [2] SCHUKAREW S. A. et VDOVENKO V. M. — *Physik*, 2, Soviet Union, 4, 894-905, 1933,
- [3] TALMUD D. L. — *Physik Z*, Soviet Union, 4, 861-863, 1933.
- [4] S. VEIL. — *J. Phys.*, 4, 362-367, 1933.
- [5] KISCH. — *Koll. Zeit.*, 65, 316-319, 1933.
- [6] SCHEMJAKIN F. et NIKIFOROFF W. et MICHALEFF P. — *J. Chem. Gen. Russe*, 3, 798-801, 1933.
- [7] BOLAM T. R. et DONALDSON W. — *Trans. Farad. Soc.*, 29, 864, 1933.
- [8] S. VEIL. — *C. R.*, 197, 756, 1933.
- [9] H. BAUER. — *Koll. Zeit.*, 64, 181-184, 1933.
- [10] S. VEIL. — *C. R.*, 196, 1491, 1933.
- [11] E. BANDERET. — *C. R.*, 196, 1785, 1933.
- [12] R. FRICKE. — *Z. Electro Chem.*, 39, 629-641, 1933.
- [13] SERB-SERBINA. — *Koll. Z.*, 62, 79-85, 1933.
- [14] S. VEIL. — *C. R.*, 196, 266, 1933.
- [15] S. VEIL. — *C. R.*, 196, 109, 1933.
- [16] A. BOUTARIC et J. RATELADE. — *C. R.*, 196, 692, 1933.
- [17] HEDGES E. S. — *Nature*, 131, 169, 1933.
- [18] T. ISENURA. — *B. S. Ch. Japan*, 8, 108-112, 1933.
- [19] T. ISENURA. — *B. S. Ch. Japan*, 8, 11-14, 1933.
- [20] H. BAUER. — *Z. Phys. Chem.*, 27B, 145-160, 1934.
- [21] A. T. LINCOLN et J. C. HILLEJER. — *J. Phys. Chem.*, 38, 907-917, 1934.
- [22] SCHEMJAKIN F. — *J. Chem. Gen. Russe*, 4, 444-451, 1934.
- [23] P. F. MIKHALEFF. — *J. Chem. Phys. Russe*, 5, 820-823, 1934.
- [24] P. F. MIKHALEFF et F. M. SCHEMJAKIN. — *J. Chim. Phys. Russe*, 5, 750-754, 1934.
- [25] F. M. SCHEMJAKIN. — *J. Chem. Phys. Russe*, 5, 755-762, 1934.
- [26] D. L. TALMUD. — *J. Chim. Phys. Russe*, 5, 605-606, 1934.
- [27] M. KOHN. — *Koll. Zeit.*, 67, 207-211, 1934.
- [28] S. VEIL. — *J. Chim. Phys.*, 31, 407-410, 1934.
- [29] M. P. LAKHARIE et R. N. MATHUR. — *Koll. Zeit.*, 67, 59-63, 1934.
- [30] S. VEIL. — *C. R.*, 198, 258, 1934.
- [31] S. VEIL. — *C. R.*, 198, 258, 1934.
- [32] EVERSALÉ et DOUGHTY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1263, 1934.
- [33] J. RATELADE. — *C. R.*, 199, 555, 1934.
- [34] B. TEZAK. — *Koll. Zeit.*, 68, 60-69, 1934.
- [35] S. VEIL. — *C. R.*, 198, 1854, 1934.
- [36] M. GUILLOT. — *C. R.*, 198, 2093, 1934.
- [37] S. VEIL. — *B. S. C. Mémoires*, p. 1358, 1934.
- [38] E. B. HUGHES. — *Biochem. J.*, 28, 1086-1106, 1934.

- [39] B. N. DESAI et B. M. NAIK. — *J. Indian. Chem. Soc.*, 11, 59-64, 1934.
- [40] J. A. CHRISTIANSEN et I. WULFF. — *Z. Phys. Chem.*, 26B, 187-194, 1934.
- [41] B. M. NAIK, H. N. DESAI et B. N. DESAI. — *J. Ind. Chem. Soc.*, 11, 45-57, 1934.
- [42] J. R. KATZ et E. A. HANSON. — *Z. Phys. Chem.*, 168A, 321-333, 1934.
- [43] R. E. LIESEGANG. — *Scienta*, 5, 109-116, 1935.
- [44] H. M. MAPARA. — *J. Indian. Chem. Soc.*, 12, 48-50, 1935.
- [45] I. PÉTROFF et A. PASSINSKY. — *J. Chim. Appl. Russe*, 8, 165-171, 1935.
- [46] S. VEIL. — *B. S. C. M.*, p. 19, T2, 1935.
- [47] S. VEIL. — *B. S. C. M.*, 1831, 1935.
- [48] G. AMMON et R. AMMON. — *Koll. Zeit.*, 73, 204-219, 1935.
- [49] W. K. NIKIFOROW. — *J. Chim. Phys.*, 32, 585-587, 1935.
- [50] J. BUCHOLEZ. — *Koll. Zeit.*, 70, 200-202, 1935.
- [51] MC. MASTERS, M. ABBOT et PETERS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 2504-2508, 1935.
- [52] S. VEIL. — *B. S. C. M.* 2, 1830-1832, 1935.
- [53] L. MAY. — *Koll. Zeit.*, 72, 217-221, 1935.
- [54] E. B. HUGHES. — *Koll. Zeit.*, 72, 212-217, 1935.
- [55] E. B. HUGHES. — *Koll. Zeit.*, 71, 100-103, 1935.
- [56] ZABONIVITCH PÉTROV. — *J. Chim. Phys. Russe*, 6, 20-29, 1935.
- [57] TABOURY et JAUNEAU. — *B. S. C. Fr.* 5, 971-982, 1935.
- [58] R. REIGER et S. BACH. — *Koll. Zeit.*, 75, 322-325, 1936.
- [59] S. VEIL. — *C. R.*, 202, 2078-2079, 1936.
- [60] B. N. SEN. — *J. Phys. Chim.*, 40, 369-372, 1936.
- [61] O. F. TOIVER. — *J. Phys. Chim.*, 40, 599-602, 1936.
- [62] A. T. LINCOLN et J. C. HILLIJER. — *J. Phys. Chim.*, 40, 645-647, 1936.
- [63] V. GORE. — *Koll. Zeit.*, 76, 193-200, 1936.
- [64] V. GORE. — *Koll. Zeit.*, 76, 330-334, 1936.
- [65] R. REIGER et S. BACH. — *Koll. Zeit.*, 76, 82-84, 1936.
- [66] LIEPATOFF et PUTILOWA. — *Koll. Zeit.*, 76, 176-178, 1936.
- [67] REIGER et BACH. — *Koll. Zeit.*, 76, 178-182, 1936.
- [68] THEODORESAI. — *B. Soc. Phys. Roumanie*, 37, 35-51, 1936.
- [69] E. HATSCHKE. — *Trans. Farad. Soc.*, 32, 787-789, 1936.
- [70] K. S. AMÉLINA. — *J. Ch. Phys. Russe*, 9, 100-111, 1937.
- [71] MERKEL. — *Koll. Zeit.*, 78, 41-51, 1937.
- [72] F. ROLL. — *Koll. Zeit.*, 79, 221-222, 1937.
- [73] T. PECZALSKI. — *C. R.*, 207, 120-122, 1937.
- [74] TABOURY et BERNUCHON. — *Bul. Soc. Chim.*, 4, 1857-1866, 1937.
- [75] TABOURY et TOURNAT. — *Bul. Soc. Chim.*, 4, 1866-1876, 1937.
- [76] TABOURY et BELLOT. — *Bul. Soc. Chim.*, 4, 1876-1884, 1937.
- [77] J. OBRIST. — *Koll. Zeit.*, 81, 327-330, 1937.
- [78] LIESEGANG. — *Koll. Zeit.*, 81, 1, 1937.
- [79] M. KOHN et L. MAINZHAUSEN. — *Koll. Zeit.*, 79, 316-318, 1937.
- [80] C. B. HURD et Frederick HAYNES. — *J. Phys. Chem.*, 42, 85-93, 1938.
- [81] W. URE et J. N. WILSON. — *J. Phys. Chem.*, 42, 151-163, 1938.
- [82] S. VEIL. — *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 5, 472-1073, 1938.
- [83] V. GORE. — *Koll. Zeit.*, 82, 79-87, 203-207, 1938.
- [84] P. KNOL. — *Koll. Zeit.*, 82, 76-79, 1938.
- [85] S. VEIL. — *Bul. Soc. Chim.*, 5, 1393-1394, 1938.
- [86] S. VEIL. — *C. R.*, 206, 1896, 1938.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES LIAISONS DANS LES MOLÉCULES GÉANTES

Vu et approuvé :

Paris, le 10 novembre 1945.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MONTEL

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY

